

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT DES NANOÉLECTRODES ET UTILISATION DE LA  
MICROSCOPIE ÉLECTROCHIMIQUE À BALAYAGE POUR LA DÉTECTION  
DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE DE

LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

MOHAMED AMINE MEZOUR

SEPTEMBRE 2010

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement mes deux directeurs de thèse, Mario Morin et Janine Mauzeroll pour m'avoir accueilli dans leur équipe de recherche. Je les remercie pour leur encadrement, les discussions fructueuses qui m'ont permis d'avancer dans mon projet et ainsi que pour leurs judicieux conseils.

Je tiens à remercier mes collègues de l'équipe de recherche du Professeur Mario Morin, particulièrement, Christelle Médard et Héroïse Hannah De Paz pour leur collaboration concernant la partie catalyse du projet.

Je remercie également mes collègues de l'équipe de recherche de la Professeure Janine Mauzeroll, plus particulièrement Renaud Cornut et Emad Mohamed Hussien pour leur participation dans le projet.

Je voudrais remercier également tous les gens qui ont participé de près ou de loin à ce projet.

Je souhaiterais remercier profondément mes parents, ma conjointe et toute ma famille.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES .....	v
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	vi
RÉSUMÉ .....	vii
CHAPITRE I	
GÉNÉRALITÉS SUR LA SECM, LES NANOÉLECTRODES ET LES MÉTALLOPORPHYRINES .....	1
1 Introduction .....	1
2 Microscopie électrochimique à balayage (SECM) .....	3
2.1 Instrument de la SECM.....	3
2.2 Microélectrodes .....	5
2.3 Les modes d'utilisation de la SECM.....	8
3 Électrocatalyse de O <sub>2</sub> .....	12
3.1 Processus de réduction de O <sub>2</sub> et catalyseur utilisés .....	12
3.2 Métalloporphyrines.....	14
3.3 La porphyrine comme catalyseur pour la réduction de O <sub>2</sub> .....	17
4 Application de la SECM en électrocatalyse de O <sub>2</sub> .....	18
RÉFÉRENCES .....	21
CHAPITRE II	
FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES MICROÉLECTRODES .....	29
1 Résumé .....	29
2 Article: (annexe A) .....	30

## CHAPITRE III

DÉTECTION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE SUR UNE ÉLECTRODE D'OR MODIFIÉE PAR UNE COUCHE AUTOASSEMBLÉE DE THIOL-PORPHYRINE DE COBALT AVEC LA MICROSCOPIE ÉLECTROCHIMIQUE À BALAYAGE .....	31
1 Résumé .....	31
2 Article: (annexe B) .....	31
CONCLUSION.....	32
ANNEXE A	
Fabrication and Characterization of Microelectrodes .....	37
ANNEXE B	
Detection of Hydrogen Peroxide Produced during the Oxygen Reduction Reaction at Self- Assembled Thiol-Porphyrin Monolayers on Gold using SECM and Nanoelectrodes.....	59

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schéma de l'instrument SECM.(Cougnon <i>et al.</i> , 2009).....	4
Figure 2. Schéma représentatif de la couche de diffusion établie sur une macroélectrode (a) et une microélectrode (b).....	6
Figure 3. Schéma représentatif des géométries de microélectrode. De gauche à droite; 1 <sup>ère</sup> ligne : vue de dessous des microélectrodes disque, anneau, anneau-disque, bande. 2 <sup>ème</sup> ligne : vue de face des microélectrodes cône, hémisphère, sphère et cylindre. a, b, c, h et r sont les dimensions critiques de chaque géométrie. (référence [(Zoski, 2002)] modifiée) .....	7
Figure 4. Schéma représentative des principaux modes de la SECM. (a) mode feedback, (b) TG/SC et (c) SG/TC .....	9
Figure 5. Exemples de macrocycles tétrapyrroliques naturels. a) Hème. b) Chlorophylles. c) Vitamine B <sub>12</sub> .....	15
Figure 6. Schéma de la molécule de porphyrine avec la numérotation de Fisher. ....	16

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

RRO	Réaction électrochimique de réduction d'oxygène
SECM	Microscopie électrochimique à balayage
SPM	Microscopie de balayage à champs proche
AFM	Microscopie à force atomique
STM	Microscopie à effet tunnel
XPS	Spectrométrie de photoélectron X
SNOM	Microscopie optique à champs proche
ECL	Chimiluminescence électrogénérée
UME	Ultra-microélectrode (microélectrode)
SG/TC	Substrat génération/ Microélectrode collection
SC/TG	Substrat collection / Microélectrode génération
CE	Efficacité de collection
NHE	Électrode normale d'hydrogène

## RÉSUMÉ

La réaction électrochimique de réduction d'oxygène (RRO) peut impliquer des processus qui se déroulent à la surface d'un catalyseur. Peu de méthodes électrochimiques permettent d'étudier ces processus localement. La microscopie électrochimique à balayage (SECM) est un outil qui permet d'étudier des réactions électrochimiques dans un espace très restreint de dimension micrométrique ou même nanométrique. La résolution de la SECM dépend de la taille de l'électrode utilisée. Dans ce mémoire, une méthode reproductible de fabrication de microélectrodes de géométrie disque et de diamètre entre 50 nm et 1  $\mu\text{m}$  a été développée. La procédure de fabrication implique l'utilisation d'une étireuse de pipette pour produire des microélectrodes en 4 étapes, suivie d'un polissage mécanique. Les microélectrodes ainsi obtenues ont été caractérisées par microscopie optique, microscopie électronique à balayage, microscopie électrochimique à balayage et voltampérométrie cyclique. Ces microélectrodes ont été utilisées pour l'étude de l'activité catalytique de la porphyrine de cobalt déposée sur l'or et le carbone vitreux par l'intermédiaire de l'aminothiophénol en utilisant la microscopie électrochimique à balayage (SECM) en mode substrat génération/tip collection. Dans cette expérience, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été généré sur le substrat par réduction de  $\text{O}_2$  à différents potentiels. L'utilisation d'une microélectrode nanométrique a permis de déterminer la cinétique de la catalyse de la RRO par des porphyrines en utilisant un modèle de simulation numérique.

**Mots-clés :** réduction d'oxygène, microscopie électrochimique à balayage, métalloporphyrines, thiols autoassemblés sur l'or, microélectrodes.



## CHAPITRE I

### GÉNÉRALITÉS SUR LA SECM, LES NANOÉLECTRODES ET LES MÉTALLOPORPHYRINES

#### 1 Introduction

La réduction d'oxygène (RRO) est parmi les réactions les plus importantes dans les processus biologiques et électrochimiques.(Lipkowski, 1998) La RRO est caractérisée par une cinétique lente d'où la nécessité d'utiliser un catalyseur pour faciliter les échanges électroniques. Dans les technologies de conversion d'énergie électrochimique comme les piles à combustible, le platine est le catalyseur le plus utilisé.(Yuan et Wang, 2008) Vu son coût élevé, les chercheurs ont tenté de le remplacer par un catalyseur aussi efficace et moins onéreux. Une des approches possible consiste à utiliser les métalloporphyrines.(Song et Zhang, 2008)

Après la première étude de l'activité catalytique de phthalocyanine de cobalt (Jasinski, 1964), le nombre d'études sur les métalloporphyrines a connu une croissance importante. Globalement ces recherches visent à améliorer le pouvoir catalytique des métalloporphyrines en agissant sur la structure de la porphyrine, le substrat sur lequel elle est adsorbée et la méthode de modification du substrat elle-même.(Kadish, 2003) Dans ce contexte, l'autoassemblage des molécules de porphyrine sur un substrat très connu comme par exemple l'or peut aider à mieux comprendre ce mécanisme et ainsi améliorer les performances du catalyseur.(Xiaoquan *et al.*, 2006) Les monocouches de thiol autoassemblées sur l'or constituent un moyen de contrôle de l'orientation et du recouvrement des porphyrines.(Lu *et al.*, 2006)

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées dans la littérature pour l'étude de l'arrangement de ces molécules comme l'AFM, (Kalyuzhny *et al.*, 2000 ; Lu *et al.*, 2005) STM, (Arima *et al.*, 2005 ; Yoshimoto *et al.*, 2004) XPS (Arima *et al.*, 2005 ; Kalyuzhny *et al.*, 2000) et les techniques spectroscopiques comme le Raman, (Li Zhu *et al.*, ; Zhang *et al.*) IR (Kurtikyan *et al.*, 2003) et UV-visible. (Kalyuzhny *et al.*, 2000 ; Kurtikyan *et al.*, 2003 ; Zhi *et al.*, 2009) Dans d'autres publications des études électrochimiques conventionnelles ont été utilisées pour caractériser l'activité électrochimique des couches de métalloporphyrine par la voltampérométrie cyclique, (Mohammad *et al.*, 2007 ; Yoshimoto *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2007 ; Zhi *et al.*, 2009) RDE (Chung et Anson, 2001) et la spectroscopie d'impédance électrochimique. (Zhang *et al.*, 2007 ; Zhi *et al.*, 2009) La SECM est une nouvelle technique qui commence à être de plus en plus utilisée pour étudier l'électrocatalyse de O<sub>2</sub>. Elle permet d'étudier simultanément et localement la morphologie et les paramètres cinétiques des catalyseurs.

Le principe de la SECM est basé sur la mesure des phénomènes électrochimiques très près du substrat par l'intermédiaire d'une microélectrode. La résolution des images obtenues par SECM dépend de la taille de la microélectrode utilisée. La fabrication des microélectrodes à l'aide d'une étireuse de pipette permet de faire des géométries de disque, de taille sub-micrométrique avec une grande reproductibilité. (Sun et Mirkin, 2006)

Le mémoire est ainsi organisé : Après une brève présentation de la technique SECM, les techniques de fabrication des microélectrodes et un survol sur les propriétés électrocatalytiques des métalloporphyrines dans le chapitre 1, le chapitre 2 décrit les étapes de fabrication des microélectrodes avec une étireuse de pipette et la caractérisation par microscopie électronique et méthodes électrochimiques des microélectrodes obtenues. Dans le chapitre 3, l'étude de la détection du peroxyde d'hydrogène sur une électrode d'or et une autre de carbone vitreux modifiée avec une

couche de thiol- porphyrine de cobalt avec la microscopie électrochimique à balayage sera présentée.

## **2 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)**

La SECM a été mise au point par Bard et son groupe dans la fin des années 80. Son principe est basé sur la mesure des phénomènes électrochimiques à proximité d'un substrat par l'intermédiaire d'une microélectrode. Plusieurs descriptions détaillées de cette technique ont été publiées.(Bard et Mirkin, 2001 ; Sun *et al.*, 2007 ; Zoski, 2007)

Dans les paragraphes suivants un survol sur l'instrumentation de la SECM et plus particulièrement sur sa sonde détectrice (microélectrode), ses modes d'utilisations et ses applications en imagerie des système catalytiques seront présentés.

### **2.1 Instrument de la SECM**

La SECM fait partie des techniques de balayage à champ proche (SPM), d'où vient sa grande ressemblance avec la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM). La SECM est basée sur le balayage du substrat étudié par la sonde (microélectrode) à l'aide d'un système de positionnement en 3 dimensions et d'un scanner piézoélectrique (résolution de quelques nanomètres) en direction du substrat. Les autres éléments de l'appareil sont : un bipotentiostat, un système d'acquisition et de traitement des données, des filtres électroniques ainsi que d'autres accessoires pour les applications particulières (microscope, table anti-vibration, système de force de cisaillement pour l'imagerie SECM à distance constante...). La figure 1 présente le schéma d'un appareil SECM développé dans notre laboratoire en collaboration avec la compagnie HEKA Electronics.(Cougnon *et al.*, 2009)



2003) Ces idées novatrices font souvent face à plusieurs difficultés techniques, notamment au niveau de la complexité des montages expérimentaux et de la fabrication des microélectrodes. Vue l'effet de la microélectrode sur le phénomène de diffusion et de transfert de charge, une panoplie de dimensions et de géométries de microélectrode ont été conçues.(Arrigan, 2004 ; Zoski, 2002, 2007)

## **2.2 Microélectrodes**

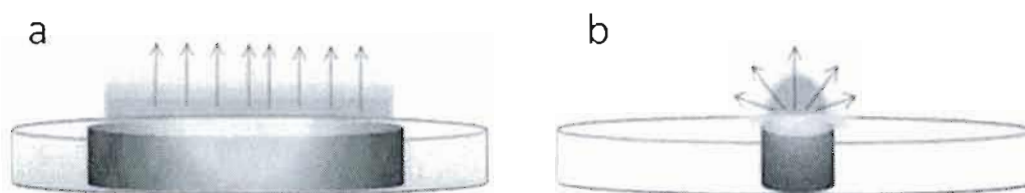
Les premières études effectuées avec des microélectrodes étaient en neurophysiologie et elles consistaient à stimuler l'excitation des neurones individuels *in vivo*.(Christensen et Teubl, 1979) Les électrochimistes n'ont utilisés les microélectrodes qu'au début des années 80 avec les travaux de Wightman, Engstrom et Fleischmann.(Amatore *et al.*, 1988 ; Engstrom et Strasser, 1984 ; Kampas *et al.*, 1980 ; Kelly et Wightman, 1986) Quelques années plus tard, Bard et al.(Kwak et Bard, 1989) ont développés la SECM en se basant sur l'utilisation de la microélectrode comme sonde de détection.

### **2.2.1 Propriétés des microélectrodes**

Dans le cas d'une macroélectrode (p.e. de quelques millimètres de diamètre) le régime stationnaire est très difficile à atteindre. En effet c'est le régime transitoire qui est exploité. Au contraire, une microélectrode de quelques micromètres de diamètre permet d'atteindre le régime stationnaire en une fraction de seconde. Par exemple, avec une microélectrode de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre et un coefficient de diffusion d'électrolyte de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , la couche de diffusion dépasse 10  $\mu\text{m}$  de rayon en moins de 32 ms. (Zoski, 2007)

Quand l'une des dimensions d'une électrode, dite dimension critique, est comparable ou plus petite que la couche de diffusion, elle peut être considérée comme une microélectrode. La dimension critique est liée à la géométrie de la microélectrode. Elle est définie comme la surface électroactive qui contrôle la réponse

électrochimique et varie généralement entre quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. En conséquence, la diffusion radiale devient prédominante à court terme et le courant stationnaire peut être atteint en moins d'une seconde (figure 2). Cela confère à la microélectrode des propriétés particulières. À savoir, l'étude des cinétiques rapides, la diminution remarquable du courant capacitif et de la chute ohmique et la possibilité d'opérer sans électrolyte de support.

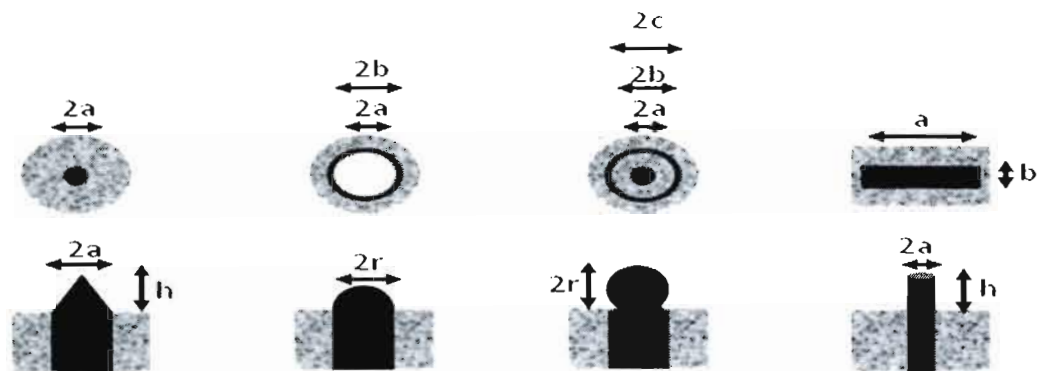


**Figure 2.** Schéma représentatif de la couche de diffusion établie sur une macroélectrode (a) et une microélectrode (b)

La petite taille de la microélectrode a élargi le champ d'intérêt de l'électrochimie. Présentement des sujets plus complexes peuvent être abordés comme l'imagerie électrochimique des cellules (Sun *et al.*, 2008), membranes et couches minces (Sun *et al.*, 2007). Généralement, la faisabilité de ces études dépend de la taille et la géométrie des microélectrodes utilisées et par conséquent de leurs méthodes de fabrication.

### 2.2.2 Fabrication des microélectrodes

Les microélectrodes en forme de disque construites avec l'encapsulation d'un métal par un matériau isolant sont les plus utilisées en SECM. Elles sont disponibles commercialement et faciles à fabriquer. En parallèle, d'autres types de microélectrode ont été développées pour les applications spécifiques (Arrigan, 2004 ; Zoski, 2002, 2007). La figure 3 représente quelques microélectrodes rapportées dans la littérature avec leurs dimensions critiques caractéristiques.



**Figure 3.** Schéma représentatif des géométries de microélectrode. De gauche à droite; 1<sup>ère</sup> ligne : vue de dessous des microélectrodes disque, anneau, anneau-disque, bande. 2<sup>ème</sup> ligne : vue de face des microélectrodes cône, hémisphère, sphère et cylindre.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $h$  et  $r$  sont les dimensions critiques de chaque géométrie. (référence [(Zoski, 2002)] modifiée)

L'encapsulation d'un fil métallique (Pt, Au, C ...) à l'intérieur d'un tube de verre permet de faire des microélectrodes dont le diamètre varie entre un et quelques dizaines de micromètres. (Bard et Mirkin, 2001 ; Zoski, 2007) L'étirement de ces fils encapsulés par une étireuse de pipette à laser permet d'atteindre un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. (Fish *et al.*, 1995 ; Katemann et Schuhmann, 2002) Une autre approche consiste à décaper électrochimiquement un micro-fil métallique (Ir, W, Pt, Au...) et ensuite de l'enrober avec un matériau isolant (peinture électrophorétique, verre, cire Apiezon, vernis...). (Arrigan, 2004) Cette technique permet de construire des microélectrodes coniques avec un diamètre inférieur à 100 nm. Les techniques de micro-fabrication ont été utilisées pour construire des microélectrodes anneau, disque-anneau et bande. (Syms, 2004) Elles consistent à vaporiser un métal conducteur sur un substrat, déposer de la silice sur tout le substrat sauf la géométrie désirée et ensuite faire un contact électrique. La technique CVD permet de construire des microélectrodes cylindriques par croissance sur des tubes de



carbone.(Lin *et al.*, 2009 ; Lynam *et al.*, 2009) La microélectrode semi-sphérique a été fabriquée en utilisant le mercure(Mauzeroll *et al.*, 2003) et la microélectrode sphérique a été obtenue par auto-assemblage de nanoparticules d'or sur le bout d'un capillaire contenant des molécules de thiols.(Abbou *et al.*, 2002)

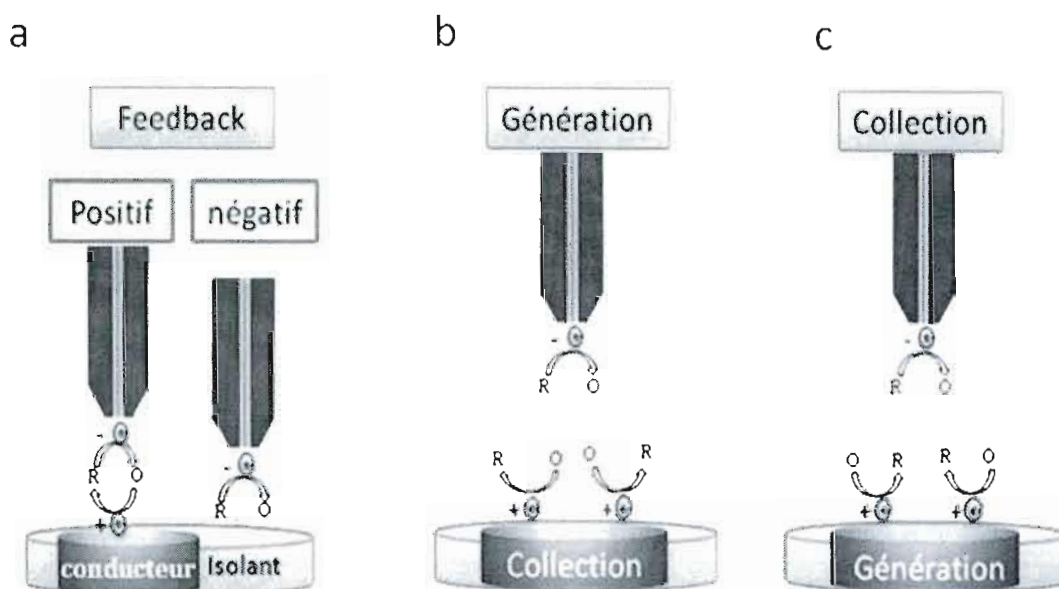
### **2.2.3 Utilisation des microélectrodes en imagerie SECM**

Les microélectrodes utilisées en imagerie électrochimique doivent avoir une géométrie bien définie où le régime stationnaire est rapidement établi. Les microélectrodes disques développées avec la méthode d'encapsulation sont les plus adaptées. Cependant, pour avoir une meilleure résolution ou utiliser la SECM-shear force, ces microélectrodes doivent être étirées avec une étireuse de pipette. Dans ce cas, les deux modes d'imagerie électrochimique à distance constante et à hauteur constante peuvent être réalisées (voir paragraphe 2.3). Récemment, Mirkin et collaborateurs ont utilisés des Pt-UME avec des diamètres inférieurs à 200 nm pour imager des substrats solides et des cellules humaines en mode courant et distance constantes.(Sun *et al.*, 2008 ; Velmurugan *et al.*, 2008) Shuhmann et collaborateurs utilisent les microélectrodes en mode shear force pour étudier simultanément l'électrochimie et la topographie des substrats solides.(Ballesteros Katemann *et al.*, 2004 ; Katemann et Schuhmann, 2002) Heinz et al ont utilisé des microélectrodes disques avec un diamètre de quelques centaines de nanomètres pour la lithographie et l'imagerie électrochimique sur un substrat d'AgCl.(Baltes *et al.*, 2004 ; Ufheil *et al.*, 2005)

## **2.3 Les modes d'utilisation de la SECM**

La SECM est utilisée dans les modes substrat générateur / tip (microélectrode) collecteur (SG/TC), tip générateur / substrat collecteur (TG/SC) et mode rétroaction (feedback) pour étudier la cinétique des systèmes redox et effectuer l'imagerie et la lithographie électrochimiques. Ces modes sont illustrés dans la figure suivante.





**Figure 4.** Schéma représentative des principaux modes de la SECM. (a) mode feedback, (b) TG/SC et (c) SG/TC

Le mode feedback est très utilisé en SECM, il permet la caractérisation des microélectrodes (Katemann et Schuhmann, 2002), la détermination de la distance microélectrode-substrat et l'extrapolation des paramètres cinétiques des réactions électrochimiques étudiées. (Laforge *et al.*, 2006 ; Laforge *et al.*, 2006 ; Sun et Mirkin, 2006)

### 2.3.1 Mode feedback

Dans le mode feedback, le potentiel de la microélectrode est fixé à une valeur où la réduction de O (ou l'oxydation de R) est limitée par la diffusion. Tant que la microélectrode est loin du substrat, la diffusion de O vers la microélectrode atteint un régime stationnaire rapidement et le courant se stabilise. La valeur du courant à l'état stationnaire est donnée par l'équation suivante :

$$I_{ss} = 4nFD\alpha\beta(RG) \quad (1)$$

Avec : ( $I_{ss}$ ) courant stationnaire, ( $n$ ) nombre d'électrons, ( $F$ ) constante de Faraday, ( $D$ ) coefficient de diffusion, ( $C$ ) concentration de O, ( $a$ ) rayon de la microélectrode et  $\beta(RG)$  expression analytique prenant en compte la valeur de  $RG$  ( $RG$ = diamètre (isolant + électrode)/électrode) de la microélectrode. (Lefrou, 2007) Pour un  $RG$  inférieure à 10 ce qui est souvent le cas en SECM, le facteur  $\beta$  peut être négligé est l'équation se simplifie à :

$$I_{ss} = 4nFDCa \quad (2)$$

En déplaçant la microélectrode vers le substrat, la diffusion des espèces R (ou O) vers la microélectrode varie avec la distance. Dépendamment de l'électroactivité du substrat, une augmentation ou une diminution du courant stationnaire est observée. Si le potentiel du substrat permet la réduction de O et la régénération de R, un flux additionnel de R vers l'UME se forme ce qui produit une augmentation du courant, appelée feedback positif. Cependant, si le substrat ne réduit pas l'espèce R (par exemple : un isolant) le courant diminue à cause du blocage de la diffusion du O vers la microélectrode, ce qui donne un feedback négatif.

### 2.3.2 Mode SG/TC et SC/TG

Dans le mode génération/collection, la microélectrode est placée à proximité du substrat, à une distance fixe qui dépend des paramètres géométriques des deux électrodes (Substrat et microélectrode). Un potentiel est appliqué sur les deux électrodes de façon à produire une espèce électroactive sur l'une pour qu'il réagisse ensuite sur l'autre. L'efficacité de cette opération de collection (CE) est déterminée en calculant le rapport des courants du substrat et de la microélectrode, défini comme :

$$CE = I_{\text{collection}} / I_{\text{génération}} \quad (3)$$

Dans le mode substrat génération/tip collection (SG/TC), l'espèce R est générée au niveau du substrat puis elle diffuse et s'oxyde au niveau de la microélectrode. Ce mode a été utilisé pour étudier l'électrocatalyse de  $H_2$  (Zhou *et al.*, 2000), la réduction de  $O_2$  par différents catalyseurs (Sánchez-Sánchez *et al.*, 2008) et l'étude des métabolites produites par les cellules. (Gao *et al.*, 2007) Il permet l'étude des paramètres cinétiques et d'effectuer de l'imagerie électrochimique, cependant il est limité par la contribution de la diffusion du substrat au courant mesuré et la perturbation de la diffusion par le mouvement de la microélectrode.

Dans le mode tip génération/ substrat collection (TG/SC), c'est la microélectrode qui produit l'espèce O localement, puis elle diffuse et réagit au niveau du substrat qui joue le rôle du collecteur. Le courant mesuré comprend le courant faradique et le courant capacitif (background). Ce dernier doit être soustrait du courant mesuré au substrat pour en déduire le vrai courant associé à la collection de O. Le mode (SG/TC) a été utilisé en combinaison avec le mode feedback pour étudier le transfert d'électrons de réactions homogènes et en imagerie électrochimique. (Fernández et Bard, 2003 ; Fernández *et al.*, 2005) Également des modifications ont été apportées à ces 3 principaux modes dans le but de surmonter leur limitations et de les adapter à des applications plus complexes. Faire des mesures électrochimiques à l'intérieur des cellules, des liposomes et des fines couche de polymère, (Sun *et al.*, 2008 ; Sun *et al.*, 2007) l'étude du transfert électronique hétérogène entre deux liquides immiscible (Laforge *et al.*, 2006) et l'étude de la compétition du substrat et de l'UME envers une espèce l'électroactive, (Okunola *et al.*, 2009) sont quelques nouvelles études qui ont été effectués après avoir modifier ces 3 modes de la SECM.

### 3 Électrocatalyse de O<sub>2</sub>

#### 3.1 Processus de réduction de O<sub>2</sub> et catalyseur utilisés

L'oxygène est un élément abondant sur la planète. La réduction d'oxygène est impliquée dans plusieurs processus biologiques et industriels. Cette réaction a été intensivement étudiée et plusieurs mécanismes ont été observés (Song et Zhang, 2008). Cette complexité vient du fait que la réduction de O<sub>2</sub> peut produire différents intermédiaires et donner différents produits en fonction du pH, du catalyseur et du matériau de l'électrode.

En milieu aqueux et en fonction du pH, la réduction de O<sub>2</sub> peut donner H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec transfert de 2e<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O avec transfert de 4e<sup>-</sup>. Le tableau 1 résume quelques réactions de réduction d'oxygène et leur potentiel redox correspondant.

**Tableau 1.** Potentiel d'oxydoréduction des différentes étapes de la RRO en milieu acide et basique (Song et Zhang, 2008)

Électrolyte	Réactions ORR	E° (V vs NHE)
Aqueux acide	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.229
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	1.76
	$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$	Décomposition
Aqueux alcalin	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.867
	$2 HO_2^- \rightarrow 2 OH^- + O_2$	Décomposition

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est caractérisée par une cinétique lente et donc un catalyseur est nécessaire pour faciliter les échanges électroniques. Dans la plupart des applications qui exploitent la RRO, le platine où ses alliages sont les plus utilisés. D'autres métaux de transition s'avèrent aussi efficace pour la RRO (voir le tableau 2).

**Tableau 2.** Catalyseurs utilisés pour la réaction de réduction d'oxygène (ORR).

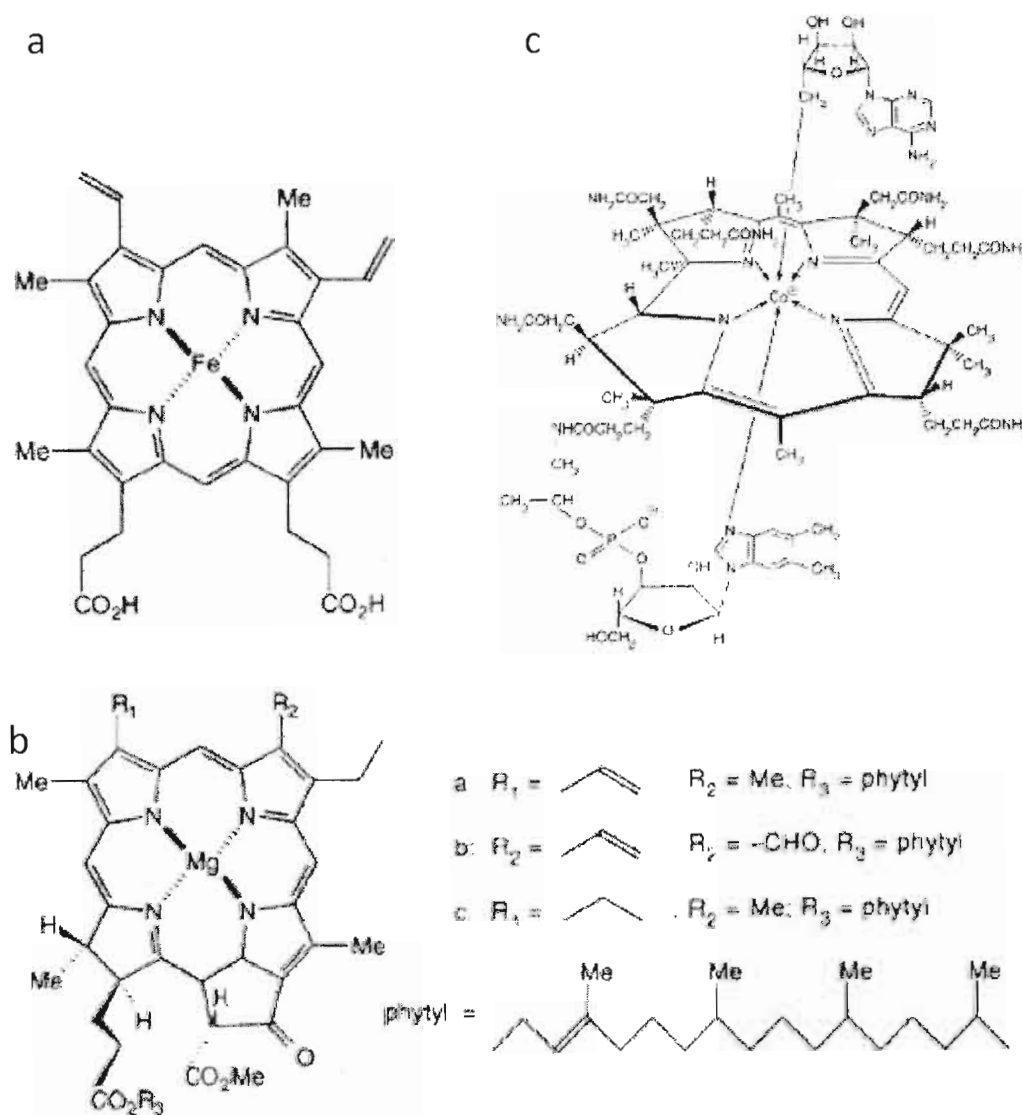
Catalyseur	Référence
Ru	(Prakash et Joachin, 2000)
Cu/Ru	(Otero <i>et al.</i> , 2004)
Au	(Stiehl <i>et al.</i> , 2004 ; Xu et Mavrikakis, 2003)
Pd/Co	(Fernández <i>et al.</i> , 2005)
Au/TiO <sub>2</sub>	(Stiehl <i>et al.</i> , 2004)
Pd sur nanotubes de carbone	(Lin <i>et al.</i> , 2005)
Ag sur carbone	(Demarconnay <i>et al.</i> , 2004)
Ni	(Lescop <i>et al.</i> , 2004)
TiO <sub>2</sub> sur Ti	(Mentus, 2004)
Oxyde de vanadium	(Limoges <i>et al.</i> , 2005)
WC + Ta	(Lee <i>et al.</i> , 2004)
Lanthanum manganite	(Hayashi <i>et al.</i> , 2004)
Métaux de transition avec ligands de porphyrines	(Chang <i>et al.</i> , 2004 ; Shen <i>et al.</i> , 2003 ; Yoshimoto <i>et al.</i> , 2004)
Métaux de transition sans ligands de porphyrines	(Aboeella <i>et al.</i> , 2002 ; Araki <i>et al.</i> , 2001 ; Kieber-Emmons <i>et al.</i> , 2004 ; Yoshimoto <i>et al.</i> , 2003 ; Zhang <i>et al.</i> , 2003)

L'amélioration de l'efficacité et l'abaissement du coût de la catalyse du RRO doit passer nécessairement par le développement de nouveaux catalyseurs qui sont moins onéreux, disponibles et aussi efficace que le platine. L'une des options consiste à remplacer le platine par les métalloporphyrines.

## ***3.2 Métalloporphyrines***

### **3.2.1 Porphyrines naturelles**

Dans les organismes vivants, les porphyrines participent à une variété de processus d'oxydoréduction impliquant leur cœur métallique et leur environnement protéinique. La figure (5) représente quelques porphyrines naturelles essentielles pour la vie (pigments de la vie) :



**Figure 5.** Exemples de macrocycles tétrapyrroliques naturels. a) Hème. b) Chlorophylles. c) Vitamine B<sub>12</sub>

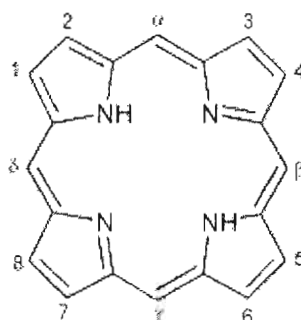
Un simple changement dans la structure de la porphyrine change complètement les propriétés de coordinations de son cœur métallique et ainsi son potentiel redox, ce qui engendre une diversification de ses fonctions biochimiques. Par exemple, l'hème, qui est une porphyrine à base de fer, complexe l'oxygène, ce qui permet son transport à travers le corps (hémoglobine) ou son stockage dans les tissus musculaires

(myoglobine). La vitamine B<sub>12</sub> dont la structure est celle d'une corrine (même structure que la porphyrine avec un pont méthine de moins) métallée par un atome de cobalt, permet la réduction des composées organiques et ainsi assurer le transfert d'hydrogène. Dans la chlorophylle, le macrocycle porphyriné complexe l'atome de manganèse pour activer le cycle photosynthétique.

### 3.2.2 Porphyrines synthétiques

La structure chimique de la porphyrine a été proposée initialement en 1912 par Küster.(Milgrom, 1997) Elle a été considérée comme une molécule instable jusqu'au 1929, quand le chimiste allemand Hans Fisher a réussi la première synthèse d'une porphyrine de fer.(Milgrom, 1997) La caractérisation par cristallographie des rayons X montre qu'une telle molécule est stable, généralement planaire avec quelques distorsions qui permettent de complexer une variété de métaux (Fe, Ni, Mg, Co...) par les atomes d'azote de la porphyrine.;

Les porphyrines forment une classe de pigments fluorescents, cristallins, colorés rouge ou violet, naturelle ou synthétique possédant communément un anneau macrocyclique constitué de 4 sous-unités de pyroles liées entre elles par 4 ponts méthines.



**Figure 6.** Schéma de la molécule de porphyrine avec la numérotation de Fisher.



La figure 7 montre la structure d'une molécule de porphyrine, elle peut être substituée au niveau des carbones tétrapyrroliques (de 1 à 8) ou des positions méthine (mésos), symbolisées par les lettres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ .

### 3.2.3 L'électrochimie des porphyrines

De nombreuses porphyrines ont été caractérisées électrochimiquement, ceci inclus différents ligands coordonnés au métal central de la porphyrine, plusieurs éléments ont été insérés dans le cœur de la porphyrine avec 3 ou 4 états d'oxydation différents et des centaines de molécules ont été attachées au macrocycle de la porphyrine. Une base de données des résultats électrochimiques obtenus pour ces porphyrines a été publiée par Kadish. (Kadish, 2003)

Les facteurs stériques et électroniques des substituants et des ligands, la taille et l'état d'oxydation de l'ion métallique sont tous des éléments qui influencent directement les propriétés électrochimiques de la porphyrine et plus particulièrement son potentiel redox.

Le potentiel redox de la porphyrine ( $E_{1/2}$ ) est défini comme la différence entre le premier potentiel d'oxydation et de réduction ( $E_{1/2}(\text{Ox}_1) - E_{1/2}(\text{Red}_1)$ ). La majorité des réactions redox des porphyrines sont réversibles et implique le transfert d'un seul électron entre les orbitales HOMO et LUMO. Ce transfert peut être localisé sur l'un ou les deux sites suivants : Le premier consiste en l'oxydation ou la réduction du macrocycle ce qui produit des  $\pi$ -cations ou des  $\pi$ -anions, le deuxième est de ou vers l'ion métallique ce qui change son état d'oxydation.

### 3.3 La porphyrine comme catalyseur pour la réduction de $\text{O}_2$

La première étude de réduction de  $\text{O}_2$  sur une porphyrine a été publiée par Jasinsky en 1964. Depuis ce temps, plusieurs chercheurs ont étudié l'activité catalytique des phalocyanines dont le métal est entouré par 4 ligands azotés en milieu acide, dans le

but de développer un nouveau catalyseur pour les piles à combustible. Le carbone a été généralement utilisé comme substrat dans ces études. Le traitement thermique de ce matériau a permis une amélioration de la durée de vie du catalyseur même en présence du  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit comme intermédiaire par certaines porphyrines. Une revue détaillée des avancées effectuées dans ce domaine a été publiée récemment (Zagal *et al.*, 2006)

La réduction  $\text{O}_2$  sur les porphyrines est complexe. Différents facteurs interviennent dans ce mécanisme, notamment la nature de l'électrode, les conditions expérimentales et la structure de la porphyrine elle-même. Le cœur métallique de la porphyrine est aussi un facteur déterminant lors de la réduction d'oxygène. Par exemple, la porphyrine de fer permet de réduire  $\text{O}_2$  par un mécanisme à 4 électrons et ainsi produire  $\text{H}_2\text{O}$ . La porphyrine de cobalt produit  $\text{H}_2\text{O}_2$  en réduisant  $\text{O}_2$ , cependant une di-porphyrine contenant 2 atomes de cobalt dans la même molécule permet de faire une réduction à 4 électrons et donc obtenir  $\text{H}_2\text{O}$ . (Zagal *et al.*, 2006)

Différentes méthodes électrochimiques ont été utilisées pour caractériser l'activité électrochimique de films de métalloporphyrine comme la voltampérométrie cyclique, RDE et l'impédance. Ces méthodes s'avèrent pertinentes pour l'étude macroscopique cependant, les processus catalytiques s'effectuent souvent à l'échelle nanométrique. La SECM est une technique de balayage électrochimique qui permet d'étudier localement l'activité des catalyseurs. Cette technique commence à être de plus en plus utilisée pour la caractérisation de l'activité catalytique, surtout en mode génération/collection pour l'imagerie catalytique et en mode feedback pour l'étude de la cinétique de la catalyse.

## 4 Application de la SECM en électrocatalyse de $\text{O}_2$

L'imagerie de l'activité électrocatalytique par SECM est effectuée généralement par mode génération/collection. Ce mode, contrairement au mode feedback, est moins

sensible à la distance microélectrode-substrat et à la vitesse de balayage de la microélectrode. Fernández et al, ont étudié la réduction de  $O_2$  par mode SC/ TG en milieu acide, initialement sur l'or et le platine(Fernández et Bard, 2003) et ensuite sur une série de combinaison binaires et tertiaires des métaux Co, Pd, Au et Ag déposés sur du carbone.(Fernández *et al.*, 2005) Le mode SG/ TC a été utilisé par Wittstock et al, afin de détecter le  $H_2O_2$  produit par la réduction de l'oxygène sur des particules de Pt et Pd électrodéposées sur des multicouches de film polyélectrolytiques.(Shen *et al.*, 2008) Le même mode a été utilisé par Minguzzi et al pour étudier la réduction de  $O_2$  en milieu acide sur des mélanges de  $IrO_2$  et  $Sn_{1-x}Ir_xO_2$  préparés par sol-gel.(Minguzzi *et al.*, 2008) Des modifications ont été apportées au mode génération/collection par Euckland et al dans le but de détecter simultanément  $H_2O_2$  et  $H_2O$  produit par la réduction d'oxygène sur différents catalyseurs.(Eckhard et Schuhmann, 2007) Dans ce mode, appelée RC-SECM ou compétition SECM, la réduction  $O_2$  s'effectue d'une façon compétitive entre la microélectrode et le substrat où différents catalyseurs ont été déposés. Avec ce mode la réduction de  $O_2$  a été étudiée sur des dépôts d'or et de platine déposé sur le carbone, des combinaisons de nanoparticules de métaux (Pt, Au, Ru et Rh) déposés sur des nanotubes de carbone, différentes compositions du mélange de nanoparticules Pt-Ag électrodéposées sur du carbone vitreux et des porphyrines de Fe, Mn, Co sous forme de films électropolymérisés sur des nanotubes de carbone.(Chen *et al.*, 2009 ; Okunola *et al.*, 2009) Cependant le principal désavantage du mode RC-SECM est sa grande sensibilité au pH. En effet, l'étude de l'activité catalytique en mode RC-SECM doit être effectuée au voisinage de pH neutre à cause de la possibilité de changement local de la concentration de  $H^+$ , conséquence de l'oxydation de  $H_2O$  et génération de  $O_2$  à la microélectrode .(Eckhard et Schuhmann, 2007)

Dans le chapitre 2 la méthode de fabrication des microélectrodes avec une étireuse de pipette sera présentée. Les microélectrodes développées seront utilisées comme électrode de travail en SECM pour la détection du peroxyde d'hydrogène sur des électrodes d'or et de carbone vitreux modifiées avec une couche de thiol-porphyrine de cobalt. (chapitre 3). L'utilisation de ces microélectrodes permet d'éviter la perturbation de la solution et ainsi d'utiliser un modèle cinétique simplifié qui ne tient pas en compte de la présence de la sonde. L'imagerie de l'activité électrocatalytique par SECM sera effectuée en mode génération/collection. Ce mode, contrairement au mode feedback, est moins sensible à la distance microélectrode-substrat et à la vitesse de balayage de la microélectrode.

## RÉFÉRENCES

- Abbou, J., C. Demaille, M. Druet et J. Moiroux. 2002. «Fabrication of submicrometer-sized gold electrodes of controlled geometry for scanning electrochemical-atomic force microscopy». *Analytical Chemistry*. vol. 74, no 24, p. 6355-6363.
- Aboelella, N. W., E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer et W. B. Tolman. 2002. «Snapshots of dioxygen activation by copper: The structure of a 1:1 Cu/O<sub>2</sub> adduct and its use in syntheses of asymmetric bis( $\mu$ -oxo) complexes». *Journal of the American Chemical Society*. vol. 124, no 36, p. 10660-10661.
- Amatore, C., B. Fosset, J. Bartelt, M. R. Deakin et R. M. Wightman. 1988. «Electrochemical kinetics at microelectrodes. Part V. Migrational effects on steady or quasi-steady-state voltammograms». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 256, no 2, p. 255-268.
- Araki, K., S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A. D. P. Alexiou et H. E. Toma. 2001. «A new highly efficient tetra-electronic catalyst based on a cobalt porphyrin bound to four  $\mu_3$ -oxo-ruthenium acetate clusters». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 498, no 1-2, p. 152-160.
- Arima, V., F. Matino, J. Thompson, R. Cingolani, R. Rinaldi et R. I. R. Blyth. 2005. «Ex-situ prepared films of 4-aminothiophenol on Au(1 1 1): photoemission, NEXAFS and STM measurements». *Surface Science*. vol. 580, no 1-3, p. 63-70.
- Arrigan, D. W. M. 2004. «Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications». *Analyst*. vol. 129, no 12, p. 1157-1165.
- Avalos-Martínez, J., J. Villatoro, J. L. Flores, G. García-Torales, M. Barcena-Soto et N. Casillas. 2004. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 350-358 p.
- Ballesteros Katemann, B., A. Schulte et W. Schuhmann. 2004. «Constant-Distance Mode Scanning Electrochemical Microscopy. Part II: High-Resolution SECM Imaging Employing Pt Nanoelectrodes as Miniaturized Scanning Probes». *Electroanalysis*. vol. 16, no 1-2, p. 60-65.
- Baltes, N., L. Thouin, C. Amatore et J. Heinze. 2004. «Imaging concentration profiles of redox-active species with nanometric amperometric probes: Effect of natural convection on transport at microdisk electrodes». *Angewandte Chemie - International Edition*. vol. 43, no 11, p. 1431-1435.

- Bard, A. J., et M. V. Mirkin. 2001. *Scanning Electrochemical Microscopy*. New York : Marcel Dekker.
- Chang, C. J., Z. H. Loh, C. Shi, F. C. Anson et D. G. Nocera. 2004. «Targeted proton delivery in the catalyzed reduction of oxygen to water by bimetallic pacman porphyrins». *Journal of the American Chemical Society*. vol. 126, no 32, p. 10013-10020.
- Chen, X., K. Eckhard, M. Zhou, M. Bron et W. Schuhmann. 2009. «Electrocatalytic activity of spots of electrodeposited noble-metal catalysts on carbon nanotubes modified glassy carbon». *Analytical Chemistry*. vol. 81, no 18, p. 7597-7603.
- Christensen, B. N., et W. P. Teubl. 1979. «Estimates of cable parameters in lamprey spinal cord neurones». *Journal of Physiology*. vol. Vol. 297, p. 299-318.
- Chung, T. D., et F. C. Anson. 2001. «Catalysis of the electroreduction of O<sub>2</sub> by cobalt 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin dissolved in thin layers of benzonitrile on graphite electrodes». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 508, no 1-2, p. 115-122.
- Collinson, M. M., et R. M. Wightman. 1993. «High-frequency generation of electrochemiluminescence at microelectrodes». *Analytical Chemistry*. vol. 65, no 19, p. 2576-2582.
- Cougnon, C., K. Bauer-Espindola, D. S. Fabre et J. Mauzeroll. 2009. «Development of a Phase-Controlled Constant-Distance Scanning Electrochemical Microscope». *Analytical Chemistry*. vol. 81, no 9, p. 3654-3659.
- Davoodi, A., A. Farzadi, J. Pan, C. Leygraf et Y. Zhu. 2008. «Developing an AFM-based SECM system; Instrumental setup, SECM simulation, characterization, and calibration». *Journal of the Electrochemical Society*. vol. 155, no 8.
- Demarconnay, L., C. Coutanceau et J. M. Léger. 2004. «Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts - Effect of the presence of methanol». *Electrochimica Acta*. vol. 49, no 25, p. 4513-4521.
- Eckhard, K., et W. Schuhmann. 2007. «Localised visualisation of O<sub>2</sub> consumption and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation by means of SECM for the characterisation of fuel cell catalyst activity». *Electrochimica Acta*. vol. 53, no 3 SPEC. ISS., p. 1164-1169.
- Engstrom, R. C., et V. A. Štrasser. 1984. «Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes». *Analytical Chemistry*. vol. 56, no 2, p. 136-141.



- Fernández, J. L., et A. J. Bard. 2003. «Scanning Electrochemical Microscopy. 47. Imaging Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in an Acidic Medium by the Tip Generation Substrate Collection Mode». *Analytical Chemistry*. vol. 75, no 13, p. 2967-2974.
- Fernández, J. L., D. A. Walsh et A. J. Bard. 2005. «Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)». *Journal of the American Chemical Society*. vol. 127, no 1, p. 357-365.
- Fish, G., O. Bouevitch, S. Kokotov, K. Lieberman, D. Palanker, I. Turovets et A. Lewis. 1995. «Ultrafast response micropipette-based submicrometer thermocouple». *Review of Scientific Instruments*. vol. 66, no 5, p. 3300-3306.
- Frederix, P. L. T. M., P. D. Bosshart, T. Akiyama, M. Chami, M. R. Gullo, J. J. Blackstock, K. Dooleweerd, N. F. De Rooij, U. Staufer et A. Engel. 2008. «Conductive supports for combined AFM-SECM on biological membranes». *Nanotechnology*. vol. 19, no 38.
- Gao, N., X. Wang, L. Li, X. Zhang et W. Jin. 2007. «Scanning electrochemical microscopy coupled with intracellular standard addition method for quantification of enzyme activity in single intact cells». *Analyst*. vol. 132, no 11, p. 1139-1146.
- Hayashi, M., H. Uemura, K. Shimano, N. Miura et N. Yamazoe. 2004. «Reverse micelle assisted dispersion of lanthanum manganite on carbon support for oxygen reduction cathode». *Journal of the Electrochemical Society*. vol. 151, no 1.
- Jasinski, R. 1964. «A New Fuel Cell Cathode Catalyst». *Nature*. vol. 201, no 4925, p. 1212-1213.
- Kadish, K. M. 2003. *Phthalocyanines spectroscopic and electrochemical characterization*. Coll. «The Porphyrin handbook, 16». San Diego : Academic Press.
- Kalyuzhny, G., A. Vaskevich, G. Ashkenasy, A. Shanzer et I. Rubinstein. 2000. «UV/Vis Spectroscopy of Metalloporphyrin and Metallophthalocyanine Monolayers Self-Assembled on Ultrathin Gold Films». *The Journal of Physical Chemistry B*. vol. 104, no 34, p. 8238-8244.
- Kampas, F. J., K. Yamashita et J. Fajer. 1980. «Photoelectrochemical properties of metalloporphyrins». *Nature*. vol. 284, no 5751, p. 40-44.

- Katemann, B. B., et W. Schuhmann. 2002. «Fabrication and characterization of needle-type Pt-disk nanoelectrodes». *Electroanalysis*. vol. 14, no 1, p. 22-28.
- Kelly, R. S., et R. M. Wightman. 1986. «Bevelled carbon-fiber ultramicroelectrodes». *Analytica Chimica Acta*. vol. 187, no C, p. 79-87.
- Kieber-Emmons, M. T., R. Schenker, G. P. A. Yap, T. C. Brunold et C. G. Riordan. 2004. «Spectroscopic elucidation of a peroxo  $\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2)$  intermediate derived from a nickel(I) complex and dioxygen». *Angewandte Chemie - International Edition*. vol. 43, no 48, p. 6716-6718.
- Kueng, A., C. Kranz, A. Lugstein, E. Bertagnolli et B. Mizaikoff. 2003. «Integrated AFM-SECM in tapping mode: Simultaneous topographical and electrochemical imaging of enzyme activity». *Angewandte Chemie - International Edition*. vol. 42, no 28, p. 3238-3240.
- Kurtikyan, T. S., A. N. Mardyukov, R. K. Kazaryan et J. A. Goodwin. 2003. «Microporous porphyrin assemblies. Interaction of  $\text{NO}_2$  gas with sublimed layers of meso-mono-4-pyridyl-triphenylporphyrinatocobalt(II)». *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. vol. 7, no 11-12, p. 775-779.
- Kwak, J., et A. J. Bard. 1989. «Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode». *Analytical Chemistry*. vol. 61, no 11, p. 1221-1227.
- Laforge, F. O., T. Kakiuchi, F. Shigematsu et M. V. Mirkin. 2006. «SECM study of solute partitioning and electron transfer at the ionic liquid/water interface». *Langmuir*. vol. 22, no 25, p. 10705-10710.
- Laforge, F. O., P. Sun et M. V. Mirkin. 2006. «Shuttling mechanism of ion transfer at the interface between two immiscible liquids». *Journal of the American Chemical Society*. vol. 128, no 46, p. 15019-15025.
- Lee, K., A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya et K. I. Ota. 2004. «Stability and electrocatalytic activity for oxygen reduction in WC + Ta catalyst». *Electrochimica Acta*. vol. 49, no 21, p. 3479-3485.
- Lefrou, C. 2007. «A very easy kinetics determination for feedback curves with a microdisk SECM tip and rather rapid substrate reaction». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 601, no 1-2, p. 94-100.
- Lescop, B., J. Ph Jay et G. Fanjoux. 2004. «Reduction of oxygen pre-treated Ni(1 1 1) by  $\text{H}_2$  exposure: UPS and MIES studies compared with Monte Carlo simulations». *Surface Science*. vol. 548, no 1-3, p. 83-94.



- Li Zhu, A., H. Wang, W. Qu, X. Li, Z. Jong et H. Li. «Low temperature pyrolyzed cobalt tetramethoxy phenylporphyrin catalyst and its applications as an improved catalyst for metal air batteries». *Journal of Power Sources*. vol. 195, no 17, p. 5587-5595.
- Limoges, B. R., R. J. Stanis, J. A. Turner et A. M. Herring. 2005. «Electrocatalyst materials for fuel cells based on the polyoxometalates  $[\text{PMo}_{(12-n)}\text{VnO}_{40}]^{(3+n)-}$  ( $n = 0-3$ )». *Electrochimica Acta*. vol. 50, no 5, p. 1169-1179.
- Lin, C. M., Y. T. Lee, S. R. Yeh et W. Fang. 2009. «Flexible carbon nanotubes electrode for neural recording». *Biosensors and Bioelectronics*. vol. 24, no 9, p. 2791-2797.
- Lin, Y., X. Cui et X. Ye. 2005. «Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction of palladium-modified carbon nanotubes synthesized in supercritical fluid». *Electrochemistry Communications*. vol. 7, no 3, p. 267-274.
- Lipkowski, J. 1998. *Electrocatalysis*. Coll. «Frontiers in electrochemistry». New York, NY: Wiley-VCH.
- Lu, X., M. Li, C. Yang, L. Zhang, Y. Li, L. Jiang, H. Li, L. Jiang, C. Liu et W. Hu. 2006. «Electron Transport through a Self-Assembled Monolayer of Thiol-End-Functionalized Tetraphenylporphines and Metal Tetraphenylporphines». *Langmuir*. vol. 22, no 7, p. 3035-3039.
- Lu, X., B. Lv, Z. Xue, M. Li, L. Zhang et J. Kang. 2005. «Self-assembled monolayers of a thiol-derivatized porphyrin on gold electrode: Film formation and electrocatalytic dioxygen reaction». *Thin Solid Films*. vol. 488, no 1-2, p. 230-235.
- Lynam, C., W. Grosse et G. G. Wallace. 2009. «Carbon-nanotube biofiber microelectrodes». *Journal of the Electrochemical Society*. vol. 156, no 7.
- Maus, R. G., E. M. McDonald et R. M. Wightman. 1999. «Imaging of nonuniform current density at microelectrodes by electrogenerated chemiluminescence». *Analytical Chemistry*. vol. 71, no 21, p. 4944-4950.
- Mauzeroll, J., E. A. Hueske et A. J. Bard. 2003. «Scanning electrochemical microscopy. 48. Hg/Pt hemispherical ultramicroelectrodes: Fabrication and characterization». *Analytical Chemistry*. vol. 75, no 15, p. 3880-3889.
- Médard, C., et M. Morin. 2009. «Chemisorption of aromatic thiols onto a glassy carbon surface». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 632, no 1-2, p. 120-126.

- Mentus, S. V. 2004. «Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide». *Electrochimica Acta*. vol. 50, no 1, p. 27-32.
- Milgrom, L. R. . 1997. *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*. New York: Oxford University Press.
- Minguzzi, A., M. A. Alpuche-Aviles, J. R. López, S. Rondinini et A. J. Bard. 2008. «Screening of Oxygen Evolution Electrocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy Using a Shielded Tip Approach». *Analytical Chemistry*. vol. 80, no 11, p. 4055-4064.
- Mohammad, M. A., R. Parvaneh, D. Hossein, K. Payam Ebrahimi, Z. Hamid Reza et K. Somayeh. 2007. «Electrocatalytic Reduction of Dioxygen on the Surface of Glassy Carbon Electrodes Modified with Cobalt Porphyrin Complexes». *Electroanalysis*. vol. 19, no 21, p. 2258-2263.
- Okunola, A. O., T. C. Nagaiah, X. Chen, K. Eckhard, W. Schuhmann et M. Bron. 2009. «Visualization of local electrocatalytic activity of metalloporphyrins towards oxygen reduction by means of redox competition scanning electrochemical microscopy (RC-SECM)». *Electrochimica Acta*. vol. 54, no 22, p. 4971-4978.
- Otero, R., F. Calleja, V. M. García-Suárez, J. J. Hinarejos, J. De la Figuera, J. Ferrer, A. L. Vázquez de Parga et R. Miranda. 2004. «Tailoring surface electronic states via strain to control adsorption: O/Cu/Ru(0 0 0 1)». *Surface Science*. vol. 550, no 1-3, p. 65-72.
- Prakash, J., et H. Joachin. 2000. «Electrocatalytic activity of ruthenium for oxygen reduction in alkaline solution». *Electrochimica Acta*. vol. 45, no 14, p. 2289-2296.
- Sánchez-Sánchez, C. M., J. Rodríguez-López et A. J. Bard. 2008. «Scanning Electrochemical Microscopy. 60. Quantitative Calibration of the SECM Substrate Generation/Tip Collection Mode and Its Use for the Study of the Oxygen Reduction Mechanism». *Analytical Chemistry*. vol. 80, no 9, p. 3254-3260.
- Shen, Y., J. Liu, J. Jiang, B. Liu et S. Dong. 2003. «Fabrication of a Metalloporphyrin-Polyoxometalate Hybrid Film by a Layer-by-Layer Method and Its Catalysis for Hydrogen Evolution and Dioxygen Reduction». *Journal of Physical Chemistry B*. vol. 107, no 36, p. 9744-9748.
- Shen, Y., M. Träuble et G. Wittstock. 2008. «Electrodeposited noble metal particles in polyelectrolyte multilayer matrix as electrocatalyst for oxygen reduction

- studied using SECM». *Physical Chemistry Chemical Physics*. vol. 10, no 25, p. 3635-3644.
- Song, Chaojie, et Jiujun Zhang. 2008. «Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction». In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, p. 89-134.
- Stiehl, J. D., T. S. Kim, S. M. McClure et C. B. Mullins. 2004. «Evidence for Molecularly Chemisorbed Oxygen on TiO<sub>2</sub> Supported Gold Nanoclusters and Au(111)». *Journal of the American Chemical Society*. vol. 126, no 6, p. 1606-1607.
- Sun, P., F. O. Laforge, T. P. Abeyweera, S. A. Rotenberg, J. Carpino et M. V. Mirkin. 2008. «Nanoelectrochemistry of mammalian cells». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. vol. 105, no 2, p. 443-448.
- Sun, P., F. O. Laforge et M. V. Mirkin. 2007. «Scanning electrochemical microscopy in the 21st century». *Physical Chemistry Chemical Physics*. vol. 9, no 7, p. 802-823.
- Sun, P., et M. V. Mirkin. 2006. «Kinetics of Electron-Transfer Reactions at Nanoelectrodes». *Analytical Chemistry*. vol. 78, no 18, p. 6526-6534.
- Syms, R. R. A. 2004. «Sub-micron structuring at mesa edges». *Microelectronic Engineering*. vol. 73-74, p. 295-300.
- Ufheil, J., C. Heß, K. Borgwarth et J. Heinze. 2005. «Nanostructuring and nanoanalysis by scanning electrochemical microscopy (SECM)». *Physical Chemistry Chemical Physics*. vol. 7, no 17, p. 3185-3190.
- Velmurugan, J., P. Sun et M. V. Mirkin. 2008. «Scanning Electrochemical Microscopy with Gold Nanotips: The Effect of Electrode Material on Electron Transfer Rates». *The Journal of Physical Chemistry C*. vol. 113, no 1, p. 459-464.
- Xiaoquan, L., Z. Limin, L. Minrui, W. Xiaoqiang, Z. Yan, L. Xiuhui et Z. Guofang. 2006. «Electrochemical Characterization of Self-Assembled Thiol-Porphyrin Monolayers on Gold Electrodes by SECM13». *ChemPhysChem*. vol. 7, no 4, p. 854-862.
- Xu, Y., et M. Mavrikakis. 2003. «Adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on gold surfaces: Effect of steps and strain». *Journal of Physical Chemistry B*. vol. 107, no 35, p. 9298-9307.

- Yoshimoto, S., J. Inukai, A. Tada, T. Abe, T. Morimoto, A. Osuka, H. Furuta et K. Itaya. 2004. «Adlayer Structure of and Electrochemical O<sub>2</sub> Reduction on Cobalt Porphine-Modified and Cobalt Octaethylporphyrin-Modified Au(111) in HClO<sub>4</sub>». *Journal of Physical Chemistry B*. vol. 108, no 6, p. 1948-1954.
- Yoshimoto, S., A. Tada, K. Suto et K. Itaya. 2003. «Adlayer structures and electrocatalytic activity for O<sub>2</sub> of metallophthalocyanines on Au(111): In situ scanning tunneling microscopy study». *Journal of Physical Chemistry B*. vol. 107, no 24, p. 5836-5843.
- Yuan, X. Zi., et H. Wang. 2008. «PEM Fuel Cell Fundamentals». In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, p. 1-87.
- Zagal, J. H., F. Bedioui et J. P. Dodelet. 2006. *N<sub>4</sub>-macrocyclic metal complexes*. New York: Springer.
- Zhang, C. X., H. C. Liang, E. I. Kim, J. Shearer, M. E. Helton, E. Kim, S. Kaderli, C. D. Incarvito, A. D. Zuberbühler, A. L. Rheingold et K. D. Karlin. 2003. «Tuning copper-dioxygen reactivity and exogenous substrate oxidations via alterations in ligand electronics». *Journal of the American Chemical Society*. vol. 125, no 3, p. 634-635.
- Zhang, Y. H., W. Zhao, J. Wang et P. Jiang. «Experimental and theoretical study on vibrational spectra of nickel and zinc complexes of 5,10-diphenylporphyrin». *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. vol. 75, no 2, p. 499-506.
- Zhang, Y., X. Lu, T. Liao, Y. Cheng, X. Liu et L. Zhang. 2007. «Studies on interaction of porphyrin and its complexes with DNA at interface on gold electrode modified by thiol-porphyrin self-assembled monolayer». *Journal of Solid State Electrochemistry*. vol. 11, no 9, p. 1303-1312.
- Zhi, F., X. Lu, J. Yang, X. Wang, H. Shang, S. Zhang et Z. Xue. 2009. «Selective Anion Sensing through a Self-Assembled Monolayer of Thiol-End-Functionalized Porphyrin». *The Journal of Physical Chemistry C*.
- Zhou, J., Y. Zu et A. J. Bard. 2000. «Scanning electrochemical microscopy - Part 39. The proton/hydrogen mediator system and its application to the study of the electrocatalysis of hydrogen oxidation». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 491, no 1-2, p. 22-29.
- Zoski, C. G. 2002. «Ultramicroelectrodes: Design, fabrication, and characterization». *Electroanalysis*. vol. 14, no 15-16, p. 1041-1051.
- Zoski, C. G. 2007. *Handbook of electrochemistry*. Amsterdam; Boston: Elsevier.

## CHAPITRE II

### FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES MICROÉLECTRODES

#### 1 Résumé

Dans ce chapitre la méthode de fabrication des microélectrodes avec une étireuse de pipette sera détaillée. La compréhension de l'effet des paramètres expérimentaux sur les étapes de fabrication est primordiale pour un meilleur contrôle de la taille et de la géométrie des microélectrodes développées.

L'introduction d'une étape d'amincissement au début du protocole de fabrication permet de diminuer le RG ( $RG = \text{diamètre (isolant + électrode)} / \text{électrode}$ ) des microélectrodes. La deuxième étape consiste à sceller le platine à l'intérieur du capillaire aminci, ensuite l'étape d'étirement permet de faire deux microélectrodes qui vont subir un polissage mécanique avant leur utilisation finale.

Les microélectrodes obtenues ont été caractérisées par microscopie optique, microscopie électronique à balayage, microscopie électrochimique à balayage et voltampérométrie cyclique. Les résultats montrent que ces microélectrodes possèdent une distribution de diamètre et de RG que l'on catégorise en trois classes soit : 1-5  $\mu\text{m}$  ( $RG = 4-7$ ), 1  $\mu\text{m}$ -100 nm ( $RG = 4-10$ ), et <100 nm ( $RG > 10$ ).

Finalement un exemple d'image SECM d'un substrat modifiée par des dépôts d'or sera présenté. Ces microélectrodes seront utilisées pour l'étude de l'activité catalytique des porphyrines présentée au chapitre

## **2 Article: (annexe A)**

Mezour, M. A.; Morin, M.; Mauzeroll, J. Fabrication and Characterization of Microelectrodes. (En voie de soumission au journal Analytical Chemistry)

## CHAPITRE III

### DÉTECTION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE SUR UNE ÉLECTRODE D'OR MODIFIÉE PAR UNE COUCHE AUTOASSEMBLÉE DE THIOL-PORPHYRIN DE COBALT AVEC LA MICROSCOPIE ÉLECTROCHIMIQUE À BALAYAGE

## 1 Résumé

Dans le chapitre 3, la détection du peroxyde d'hydrogène sur une électrode d'or et de carbone vitreux modifiée avec une couche de thiol- porphyrine de cobalt avec la microscopie électrochimique à balayage sera présentée. Des mesures AFM et par voltamétrie cycliques ont permis de vérifier la présence du catalyseur sur les substrats d'or et de carbone vitreux. Des mesures SECM en mode substrat génération/tip collection (SG/TC) ont illustré l'effet catalytique des porphyrines à des potentiels moins négatifs. Le balayage à 2 dimensions (ligne scan) et 3 dimensions (image) de la surface modifiée a dévoilé une présence homogène du catalyseur sur le substrat d'or, ce qui n'est pas le cas pour un substrat de carbone vitreux. L'utilisation des microélectrodes (présenté en chapitre 2) va permettre d'éviter la perturbation de la solution et ainsi d'utiliser un modèle cinétique qui ne tient pas en compte de la présence de la sonde.

## 2 Article: (annexe B)

Mezour, M. A.; Cornut, R.; Hussien, E. M.; Morin, M.; Mauzeroll, J. *Langmuir* **2010**, 26 (15), 13000-13006.

## CONCLUSION

L'étude de la réaction de réduction d'oxygène est d'une grande importance dans le domaine de la conversion d'énergie électrochimique. Cependant, peu de méthodes permettent d'évaluer l'activité catalytique des catalyseurs potentiels pour la RRO d'une façon locale et donc pertinente dans le cas où la distribution et l'environnement du catalyseur est non homogène. Ce mémoire présente les résultats de l'étude de l'activité catalytique de 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine de cobalt (II) coordonnée à une couche de 4-aminothiophenol déposée sur une électrode d'or ou de carbone vitreux avec la technique SECM en mode substrat génération /tip collection. Dans ce mode l'oxygène est réduit sur le catalyseur pour produire du peroxyde qui est oxydé ensuite sur la microélectrode. L'utilisation des microélectrodes développées avec la méthode de l'étireuse de pipette permet d'avoir une meilleure résolution en imagerie SECM et plus de précision sur l'extrapolation des données cinétiques du catalyseur.

Dans la première partie de ce mémoire le protocole de fabrication des microélectrodes en utilisant l'étireuse de pipette à été présenté. L'étude de l'influence des paramètres de fabrication (Heat, Filament, Pull...) ainsi que l'introduction d'une étape d'amincissement au début du protocole de fabrication permet de mieux contrôler le  $RG$  et le diamètre des microélectrodes fabriquées. Les résultats de la caractérisation par MEB, voltampérométrie cyclique et SECM montrent que ces microélectrodes possèdent une large distribution de diamètre et de  $RG$ . Trois classes peuvent être obtenues : 1-5  $\mu\text{m}$  ( $RG= 4-7$ ), 1  $\mu\text{m}$ -100 nm ( $RG= 4-10$ ), et <100 nm ( $RG >10$ ). L'acquisition d'une image SECM des dépôts d'or de 20  $\mu\text{m}$  sur un substrat de verre montre un bon contraste entre les deux matériaux vis-à-vis l'oxydoréduction du ferrocène méthanol. Cela démontre la possibilité d'utiliser ces microélectrodes pour les dépôts de catalyseurs sur le substrat d'or.



Dans le 3<sup>ème</sup> chapitre, la détection du peroxyde d'hydrogène sur une électrode d'or et de carbone vitreux modifiée avec une monocouche de thiol- porphyrine de cobalt en utilisant la microscopie électrochimique à balayage a été présentée. Les analyses AFM effectuées sur le substrat d'or avant et après modification avec le catalyseur confirment l'attachement du catalyseur au substrat avec une distribution uniforme, expérience non effectuée sur le substrat de carbone vitreux à cause de sa grande rugosité. La voltampérométrie cyclique confirme l'effet catalytique du catalyseur sur les deux substrats avec l'obtention d'un grand déplacement du pic de réduction d'oxygène vers des potentiels moins négatifs sur le carbone vitreux et un déplacement moins important sur le substrat d'or. Le choix des potentiels appliqués aux substrats a été optimisé en fonction des CVs. Les mesures SECM en mode substrat génération/tip collection (SG/TC) confirment l'effet catalytique des porphyrines à des potentiels moins négatifs. En effet, le balayage à 2-dimension (ligne scan) et 3- dimension (image) du catalyseur dévoilent une distribution hétérogène sur les substrats d'or et de carbone. L'utilisation des microélectrodes (présentée en chapitre 2) a permis d'éviter la perturbation de la solution et ainsi d'utiliser un modèle cinétique qui ne prend pas en compte la présence de la sonde lors de l'extraction des paramètres cinétique de la RRO sur le catalyseur. Cette étude présente une nouvelle façon d'aborder la RRO. En effet, l'utilisation des microélectrodes permet non seulement d'avoir une meilleure résolution sur l'imagerie SECM mais aussi d'éviter les phénomènes de convection lors de la modélisation de la RRO sur des systèmes électrocatalytiques.

Dans les travaux futurs, la fabrication de la microélectrode anneau-disque s'avère pertinente pour la détermination du mécanisme de la RRO. Par application de deux potentiels différents sur la microélectrode, l'eau et le peroxyde peuvent être détectés simultanément sur le micro-anneau et le micro-disque. La microélectrode anneau-disque peut être aussi utilisée pour sa grande efficacité lors de l'opération génération-collection. En effet, la géométrie de la microélectrode avec un disque au centre

entouré par un anneau dont le diamètre ne dépasse pas 1 à 2 micron permet d'avoir un meilleur coefficient de collection. Si le disque est utilisé pour générer une espèce (par exemple :  $O_2$ ), elle va réagir et donner un produit (par exemple :  $H_2O_2$ ) qui sera détecté sur l'anneau avec une grande précision.

Présentement des travaux sont en cours au laboratoire pour le développement de ces microélectrodes. En tirant profit des microélectrodes disque développées dans le chapitre 2, une couche d'or ou de platine sera déposée par évaporation sur la microélectrode disque, ensuite un polymère non conducteur sera utilisé pour isoler le dépôt du métal, et finalement un décapage chimique et /ou polissage mécanique seront effectués au besoin pour exposer le bout de la microélectrode anneau-disque.

Le chapitre 3 constitue un exemple d'étude catalytique avec la SECM en mode génération-collection qui peut être élargie à d'autres systèmes catalytiques. Par exemple, la combinaison de certains métaux comme le cobalt, le fer et le palladium permet de développer des catalyseurs pour la réduction d'oxygène.(Fernández *et al.*, 2005) Une autre étude intéressante consisterait à étudier l'effet de la structure et le métal central des molécules organométalliques sur leur activité catalytiques. D'autres catalyseurs potentiels pour la RRO sont résumés dans le tableau 2 du chapitre 1.

Le substrat sur lequel le catalyseur est fixé s'avère aussi déterminant lors de l'opération de la catalyse. Le traitement du substrat de carbone avec des méthodes électrochimiques et thermiques est un moyen efficace pour améliorer son efficacité catalytique. Des mesures entamées au laboratoire montrent l'effet de la présence des molécules de quinone obtenues par activation électrochimique sur la production de peroxyde lors de la RRO. Une étude effectuée dans notre laboratoire prévoit la possibilité de modifier la surface de carbone vitreux par des molécules de thiol. Cette étude envisage un mécanisme d'addition de Michael.(Médard et Morin, 2009) La cinétique de cette réaction peut être élucidée par SECM en mode feedback. La SECM pourrait être aussi utilisée comme moyen de modification de surface de carbone par

des catalyseurs par la suite. Des courbes d'approches préliminaires montrent l'influence des phénomènes d'absorption-désorption sur la RRO en fonction du potentiel appliqué sur le substrat de carbone.

## ANNEXE A

# Fabrication and Characterization of Microelectrodes

Mohamed A. Mezour, Mario Morin, Janine Mauzeroll\*

Laboratory for Electrochemical Reactive Imaging and Detection for Biological  
Systems, Department of Chemistry, NanoQAM Research Centre, Université du  
Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3P8.

\*Correspondence should be addressed to: Professor Janine Mauzeroll, Université du  
Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3P8,

Phone: 514-987-3000 ext. 0895, Fax: 514-987-4054

Email: mauzeroll.janine@uqam.ca

TITLE RUNNING HEAD

Fabrication and Characterization of Microelectrodes

## **Abstract**

Development of a reproducible procedure for the fabrication of Pt disk-shaped UMEs with characteristic dimensions ranging from 50 nm to 1  $\mu\text{m}$  diameter was carried out using a laser pulling technique. The governing physical phenomena involved in their fabrication were discussed and the importance of adding a critical quartz thinning step in the general procedure was showed. The preparation of UMEs involves sealing a platinum wire inside a quartz tubing using a pipette puller, thinning the composite material (platinum/quartz assembly), and laser pulling it to obtain two UMEs that have a ratio of the radius of the external UME diameter and that of the active electrode material below 5. Mechanical polishing is required and remains the critical step in the fabrication of nanometer size electrodes. Following production, the UMEs are characterized by electron microscopy, scanning electrochemical microscopy and cyclic voltammetry. Development of these UMEs is motivated by their subsequent application to electrocatalysis and their potential in theoretical study because of their well defined geometry.

## **Introduction**

The use of microelectrodes is of great importance in electrochemistry, neurophysiology and scanning probe microscopy (SPM) techniques.<sup>1-5</sup> In many studies, the microelectrode was the key to extend the conventional electrochemical methodology to more complicated systems as in single cells,<sup>6</sup> neurons,<sup>7</sup> membrane

pores<sup>8</sup> and liposome.<sup>9</sup> Another motivation for the development of microelectrodes is their potential to be used as scanned probe in scanning electrochemical microscopy (SECM).<sup>10,11</sup> This technique is very dependent on the size of the microelectrode, generally a 25  $\mu\text{m}$  diameter platinum wire isolated with a borosilicate frame is the most used microelectrode.<sup>5</sup> Reducing the platinum and the glass diameter are extremely advantageous when a high SECM image resolution is needed; such microelectrode has a nanometric diameter and known as nanoelectrode. A second benefit of using nanoelectrodes is their local concentration gradients. This means that the nanometric probe is monitoring the true local concentration of a species and is almost immune to any side effects.<sup>12</sup> In consequence no perturbations of solution or convection are observed and the extraction of kinetics parameters may be done with high accuracy if a numerical model of the studied electrochemical system was performed.

Nanoelectrode fabrication has been widely investigated. Several approaches were carried out and described in details in many reviews.<sup>3-5</sup> Lithography techniques and/or chemical vapour deposition (CVD), electrochemical etching and laser puller technique are the most promising procedures. Lithography techniques were used to produce platinum or gold band nanoelectrode by metal films deposition of thicknesses between 2 and 100 nm.<sup>13,14</sup> The CVD technique was more used in case of carbon nanotubes and carbon fibres electrodes.<sup>15-17</sup>

The second approach consists on etching microwires to a fine tip or cone and insulation of all but the very tip of the cone using a suitable insulator. This method is

an adaptation of the previously used method for the preparation of conducting tips for scanning tunnelling microscopy (STM) when applied in liquid environments. The etching/insulation approach, produces nanoelectrodes with a diameter of some nanometers, however, their geometry are conic and approximated by a hemisphere.<sup>4</sup>

Well defined disk geometry of nanoelectrode was obtained by pulling glass capillaries containing sealed microwires using a commercially-available laser pipette puller. Both the thickness of the eventual wire and its glass surround can be manipulated by controlling the conditions during the pulling procedure.

This strategy has been achieved by few laboratories and their potential for application has clearly been demonstrated.<sup>18-24</sup> Development of reproducible procedure for fabrication of Pt disk-shape nano- and micro- electrodes using laser pullers remains technically challenging and is often the limiting step in performing electrochemical studies. This can be explained by the empirical nature of protocol development and difficulties in polishing the pulled electrodes. The former has not been thoroughly discussed in existing studies and is critical to the development of a reproducible fabrication procedure where the dimensions of the metal and insulating material need to be controlled. We therefore propose a method for the fabrication of disk shaped Pt electrodes of sub-micrometer dimensions and well controlled glass to platinum diameter ratio,  $RG$ , with a high reproducibility.



## Experimental section

*Materials and Reagents.* Electrochemical measurements were performed in nanopure water solutions, purified with a Millipore Milli-Q Biocel Ultrapure water system (Fisher, Ottawa, ON), ferrocenemethanol ( $\text{FcCH}_2\text{OH}$ ) (97%, Aldrich, Canada) and potassium chloride (KCl). Electrode fabrication materials used were 25  $\mu\text{m}$  diameter Pt-wire (purity 99.9%; hard) (Goodfellow, USA), quartz capillaries (L: 150 mm, O.D.: 1 mm, I.D.: 0.3 mm) (Sutter Instrument, USA), electrically conductive silver epoxy (EPO-TEK<sup>®</sup> H20E) (Epoxy Technology Inc, Canada ) and standard copper connection wires (diameter < 0.3 mm). Polishing materials (Buehler, Canada) used were abrasive discs (800, 1200 grit), diamond lapping film discs (1, 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$  diamond size) and alumina suspensions (1, 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$  particle diameter).

*Electrochemical Cell.* The conductive substrate and the patterned array used in the approach curve and the SECM image were a 3 mm diameter glassy carbon electrode (Bioanalytical Systems Inc, Canada), and a 20  $\mu\text{m}$  diameter gold disks patterned array deposited on silicon (a gracious gift from Dr. Matthias Geissler of the Industrial Materials Institute-National Research Council of Canada). The counter electrode was a platinum wire. All potentials were relative to Ag/AgCl pseudo-reference electrode that was calibrated in  $\text{FcCH}_2\text{OH}$ .

*Apparatus.* A laser puller (P-2000; Sutter Instrument Company, Novato, CA, USA) was used to produce the nano- and micro-electrodes. The CVs, SECM images and

approach curves were performed using either a biological EProScan system (HEKA, Germany)<sup>25</sup> or a 100 nm ELPro Scan system (HEKA; model PG 340). Scanning electron microscopy (SEM) was performed in the Institute of Environmental Sciences of the Université de Québec à Montréal (UQAM, Montreal, Canada) using a HITACHI S-4300SE/N (VP-SEM) with a voltage of 15 kV using an environmental secondary electron detector (ESED).

*Microelectrode Fabrication.* Quartz capillaries were cleaned with a dilute (10% v/v) nitric acid solution, rinsed with water, and allowed to dry in an oven. The 25  $\mu\text{m}$  diameter Pt wire was cleaned with acetone, rinsed with deionized water and connected to a 0.2 mm copper wire with silver epoxy before heat curing. In a first step, the empty quartz capillary is pre-thinned using a single line program (Heat: 600, Filament: 3, Velocity: 60, Delay: 140, Pull: 0). The Pt assembly is then inserted in the center of the capillary. Both ends of the capillary are connected to a vacuum pump via flexible silicone tubes and a Y-connector. During sealing, weak pulling forces on the glass capillary are avoided using two stoppers that fix the puller bars. Sealing of the Pt-wire into the quartz capillary was achieved using a single line program (Heat: 540, Filament: 5, Velocity: 60, Delay: 140, Pull: 0), repeated for five cycles. A cycle consists of 40 s of heating followed by a 20 s cooling period. Following the removal of the stoppers and silicon tubes, the pulling program (Heat: 780, Filament: 12, Velocity: 160, Delay: 100, Pull: 200) is applied. The resulting microelectrodes were polishing with 0.3 and 0.05  $\mu\text{m}$  diamond lapping film.

*SECM Procedures.* Nano- and micro- electrodes were characterized using steady state voltammograms in bulk solution by scanning the potential anodically in the 0 to 600 mV range. The feedback approach curves recorded while approaching carbon and gold pattern array substrates were acquired while the nano- and micro- electrode was poised at 400 mV. The approach rate to the substrate surface varied, as they were adapted to the microelectrode diameter. To record the SECM image, the microelectrode, positioned a few micrometers above the gold array, was biased at 400 mV and scanned in an X and Y plan parallel to the substrate at  $25 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  over a  $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$  scan area.

## Results and discussion

*Nanoelectrode fabrication.* To produce disk shaped Pt nano- and micro-electrodes having a small  $RG$  and well-defined geometry, we have developed a general procedure that adds a critical quartz thinning step prior to the application of the Pt sealing and composite pulling programs, which is followed by a final polishing step.

Reduction of the outer diameter is important for achieving small  $RG$  electrodes while increasing the critical mass of quartz sealed on the platinum enables elongation of the Pt wire to smaller dimensions.<sup>26</sup> During the thinning program (Figure 1a), the  $\text{CO}_2$  laser irradiates the middle section of the quartz capillary while a tensile stress is applied at the capillary extremities by the puller bars. The rate of supplied heat to the

capillary per unit time and space is dependent on the isotropic absorption of the IR emission of the CO<sub>2</sub> laser by the quartz. The heat flow rate in the capillary is dependent on quartz's thermal conductivity ( $1.38\text{--}2.68\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), average density and specific heat. As the supplied heat propagates through the capillary wall, a temperature gradient is established that results in viscosity variations of the outer and inner quartz layers. The outer quartz layer becomes less viscous and more susceptible to deformation than the internal, more viscous, one. The tensile stress at the capillary extremities is directly dependent on the applied force of the puller bars and inversely proportional to the cross-sectional area of the quartz capillary. As the outer quartz layers reaches the softening temperature ( $\sim 1710\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), the force on the resulting inner layers will increase, which leads to plastic deformation *i.e.* elongation of the capillary. Under the conditions of the quartz thinning program, the plastic deformation of the quartz capillary allows a reduction of the outer diameter of the capillary that is larger than the inner diameter reduction. (Figure 2). Optimized thinning is best achieved by controlling the ratio of supplied heat per unit area and heating time required to deform the glass under constant force. To produce  $RG < 10$  electrodes with the present quartz capillary, the ratio of the quartz outer diameter to inner diameter should decrease by a factor of two.

During the sealing program (Figure 1b), the Pt wire is sealed inside the thinned quartz capillary under vacuum and without the use of a pulling force. This step is required in order to obtain a homogeneous strain of the Pt-quartz composite during

the hard pull that produces the electrodes. The progressive heat gradients, used to melt the surrounding quartz until intimate contact with the Pt wire, require comparatively less supplied heat per unit area than that used in the quartz thinning program. Given the similarity between the melting point of Pt (1772 °C) and the softening temperature (1710 °C) of quartz, care must be taken not to establish a temperature gradient where the internal quartz layer temperature would reach the Pt melting point. This results in spheration of the metal wire and produces discontinuous electrodes. It is therefore important to match the thermal properties of the glass and sealed wire.<sup>23</sup>

Even when the temperature is carefully controlled, problems still arise due to thermal transfer. The higher thermal conductivity of Pt ( $71.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) as compared to quartz means that a single contact point of the metal wire with the quartz internal layer will instantaneously increase the temperature of the metal and dissipate heat through the length of the wire. To limit this non-uniform heating of the quartz capillary during sealing, the Pt wire is therefore straightened and connected to a thicker copper wire with silver epoxy and then inserted into the pre-thinned quartz capillary, carefully avoiding *any* contact with the quartz within the heated region.

Finally, to uniformly seal the quartz onto the Pt wire, a vacuum is applied at the capillary extremities. The established pressure gradient across the quartz capillary wall, applies an internal stress that leads to cavitation of the quartz onto the Pt wire.

At the first point of contact with the wire, the quartz is cooled through the metal wire heat sink as the neighbouring warmer quartz homogenously wets the wire.

Once sealed, the materials can be treated as a fiber reinforced composite and can be pulled (Figure 1c) to produce two microelectrodes with diameter values ranging between 2  $\mu\text{m}$  and 100 nm and an  $RG$  less than 10. The distribution of stress and strain in the co-existing phases is strongly dependent on the geometry of the two phases, which evolves with the strain. Empirically, it was previously reported<sup>19</sup> that, when the ratio of the diameters of the Pt wire and the quartz capillary ranges between 0.2 and 0.4, one can pull the quartz tube and platinum wire to dimensions as small as 50 nm. In the present study, the observed ratio of the diameters of platinum/quartz is  $\sim 0.2$ . Under such conditions, the quartz acts as insulator and reinforcing material. Its thermal properties will dictate the overall viscosity of the system while its mechanical strength and shear mass will absorb most of the strain. As such, during the pulling program, the composite is subjected to the highest ratio of supplied heat per unit area. The heating time is increased to reach a high trip point temperature. This lowers the viscosity of the composite in order to promote uniform elongation. Following a short cooling delay, a tensile stress exceeding the yield strength of the molten composite is applied. On a true stress-strain curve this would correspond to the necking region where the cross-sectional area of the composite decreases. In this regime, the true strain is now related to the natural logarithm of the cross-sectional area differential. Subsequent elongation of the composite material therefore continues until the

decrease in critical mass of quartz leads to load transfer to the Pt wire and subsequent breaking. Finally (Figure 1d), the microelectrode is repeatedly polished until the Pt disk is exposed. The polishing procedure consists of fixing the microelectrode in the brass cylinder of the rotating disc electrode rotated at 8000 rpm, before the diamond lapping film was moved slowly toward the microelectrodes using a micrometer screw in order to expose the top of Pt wire.

*Nanoelectrode characterization.* The fabrication protocol produces disk shape electrodes with a diameter ranging from 50 nm to 5  $\mu\text{m}$ , and an  $RG$  from 4 to 20. The characterization by scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical measurements leads to a distribution on three classes of microelectrodes dependent on polishing: 1-5  $\mu\text{m}$  ( $RG= 4-7$ ), 1  $\mu\text{m}$ -100 nm ( $RG= 4-10$ ), and <100 nm ( $RG >10$ ).

Microelectrodes with a diameter range of 1-5  $\mu\text{m}$  and  $RG < 10$  were characterized by SEM. In Figure 3a, a representative 1.5  $\mu\text{m}$  Pt disk diameter is completely sealed and has an approximated  $RG$  of 7. Further electrochemical characterization using cyclic voltammograms (CVs) and feedback mode approach curves corroborated the SEM assessment. As seen in Figure 3b, the CV recorded at this microelectrode presents a sigmoidal shape, achieves a steady state current due to the fast hemispherical diffusion and has a negligible capacitive current. Scanning the microelectrode potential towards anodic potentials from 0 mV to 500 mV oxidises FcMeOH. When the applied potential is scanned in the reverse cathodic direction, the produced cation,



FcMeOH<sup>+</sup>, is then reduced. The cathodic current observed at 0 mV is consistent with the presence of FcMeOH<sup>+</sup> traces thermodynamically expected.

A diameter of a 1.8  $\mu\text{m}$  was calculated from the diffusion limited steady state current using the equation, valid for large  $RG$ :

$$I_{ss} = 4 n F D C a \beta(RG) \quad (1)$$

Where:  $I_{ss}$  the steady state current (A),  $n$  is the number of electron involved in the FcMeOH reduction,  $F$  the Faraday constant ( $96\,485\text{ C}\cdot\text{eq}^{-1}$ ),  $D$  is the diffusion coefficient of FcMeOH ( $7.8 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),<sup>27</sup>  $C$  is the concentration of FcMeOH (1 mM),  $a$  the radius of microelectrode (cm) and  $\beta(RG)$  analytical expression taking on consideration the  $RG$  of the microelectrode.<sup>28</sup>

In Figure 3c, a 1  $\mu\text{m}$  diameter Pt-microelectrode was characterized by SECM in the feedback mode. While poised at 400 mV, the Pt disk microelectrode was moved towards a conducting glassy carbon substrate, which was poised at -100 mV. Far from the substrate, the normalized steady state current ( $I_n = I/I_{ss}$ ) remained constant. When the tip to substrate distance approaches a value that is roughly twice that of the microelectrode diameter, the FcMeOH<sup>+</sup>, produced at the tip, is reduced at the glassy carbon producing an additional flux of FcMeOH thus yielding a positive feedback. Similar probe approach curves performed at a glass substrate results in a negative



feedback because the insulating substrate hinders mediator diffusion to the microelectrode surface.

To evaluate the  $RG$  range from SECM feedback curves, a fitting of experimental data to simulated curves was performed. Based on the minimized calculated errors (supporting information of reference <sup>25</sup>), the  $RG$  range extracted from the fits was between 5 and 7. This is consistent with the results in Figure 3a.

The typical results shown in Figure 3 are consistent with a disk shaped Pt-microelectrode having a diameter of 1-2  $\mu\text{m}$  and an  $RG$  under 7. Using the same fabrication protocol, microelectrodes diameter inferior to 1  $\mu\text{m}$  and an  $RG$  ranging from 4 to 10 can be obtained with careful polishing.

When the microelectrode is biased for diffusion limited electrolysis of FcMeOH mediator at a potential of 600 mV, the generated  $\text{FcMeOH}^+$  diffuses and reacts at the substrate. In the case of a biased substrate, the applied potential is sufficient to regenerate FcMeOH (under 100 mV), a standard positive feedback is observed (Figure 3c). For unbiased substrates (Figure 4), the ratio microelectrode/substrate area is critical to predict the magnitude of the feedback.<sup>29</sup> If the substrate is 1000 larger than the microelectrode area, lateral electrons transfer from the substrate area where the concentration of solution has not been perturbed by the tip reaction to the portion of substrate under the area is observed. This is because the substrate region under the microelectrode area is more exposed to  $\text{FcMeOH}^+$  where the rest is still exposed to

FcMeOH, thus, at open circuit, the potential of the substrate is governed by the Nernst equation with  $C(\text{FcMeOH}) \gg C(\text{FcMeOH}^+)$ , hence is held negative than  $E^0$  of the mediator (150 mV). When the substrate size is comparable to the microelectrode dimension, a negative feedback is expected due to the limitation of current by mediator diffusion from the bulk solution to the microelectrode. In some previous work a positive feedback was also obtained in case of Ox with high positive potential (and fast kinetics) due to the anodic dissolution of the surface substrate.<sup>30</sup> Therefore an intermediate substrate size such as that presented in Figure 4 where the microelectrode area is 100 fold less than the substrate leads to a mixed phenomenon producing a reduced positive feedback. The open circuit potential of Au layer allows the reduction of  $\text{FcMeOH}^+$  while the regeneration of FcMeOH is not completely possible and therefore a current of 200 pA was achieved toward the conductive disks. This value corresponds to a positive feedback where the normalized current doesn't exceed 1.2 when the microelectrode touches the gold layer. Moreover the open circuit potential of the unbiased substrate varies with tip-substrate distance, substrate diameter and the  $RG$ .

Using the same fabrication protocol, microelectrodes diameter inferior to 1  $\mu\text{m}$  and an  $RG$  ranging from 4 to 10 can be obtained with careful polishing (Figure 5).

A few SEM images of microelectrodes smaller than 1  $\mu\text{m}$  were reported in literature, however, they reveal a higher  $RG$  or no well defined disk shaped.<sup>20,21</sup> The SEM image in Figure 5a confirms that the produced microelectrode had well defined disk

geometry where the Pt disk is centered in the quartz capillary. The Pt diameter is approx. 100 nm and the  $RG$  is about 10. The lack of planarity observed is representative of the challenges attributed to the polishing step (Figure 1d), thus, the perpendicular alignment of the microelectrode in the axis of the rotating electrode is very critical in ensuring a uniform polishing and in removing any undesirable vibration when polishing. To ensure a clear disk shape and an  $RG$  less than 10, the microelectrodes diameter inferior to 100 nm requires more care on the polishing step. As seen in Figure 5b, the CV recorded at this microelectrode presents a sigmoidal shape and has a negligible capacitive current. The observed cathodic current from -100 mV to 100 mV is due to the presence of some FcMeOH in equilibrium with  $\text{FcMeOH}^+$ . Based on the recorded CV and eq 1, a diameter of 32 nm Pt-disk microelectrodes was calculated.

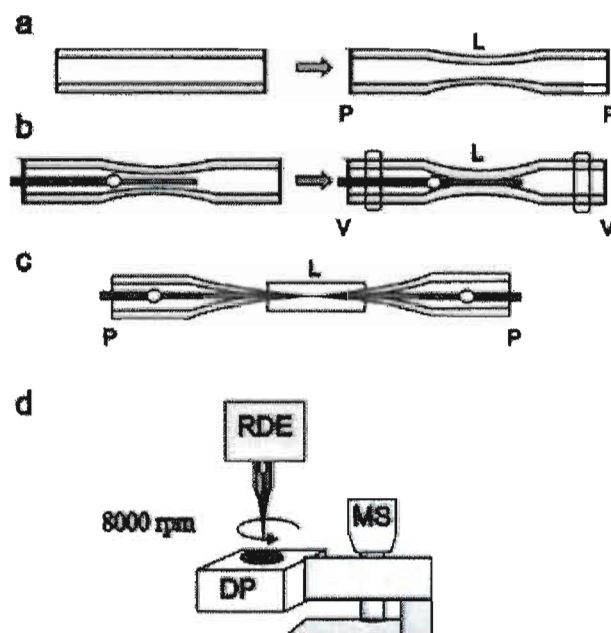
## Conclusion

The production of disk shaped Pt-UME using a laser puller is described in detail. The different steps for preparing the UMEs were optimized using optical microscopy. With a thinning step diameter ranging from 50 nm to 5  $\mu\text{m}$ , and an  $RG$  from 4 to 20 were obtained. The SEM images and the voltammograms obtained reveal disk shaped electrodes with a distribution on three classes of microelectrodes dependent on polishing: 1-5  $\mu\text{m}$  ( $RG= 4-7$ ), 1 $\mu\text{m}$ -100 nm ( $RG= 4-10$ ), and <100 nm ( $RG >10$ ). Finally, an example of SECM imaging was obtained using a gold disk pattern. Future work will be focused on the application of these nanoelectrodes for high-resolution

imaging in SECM and for kinetics study of catalysts when the convection caused by the movement of the scanned probe is undesirable.

### **Acknowledgment**

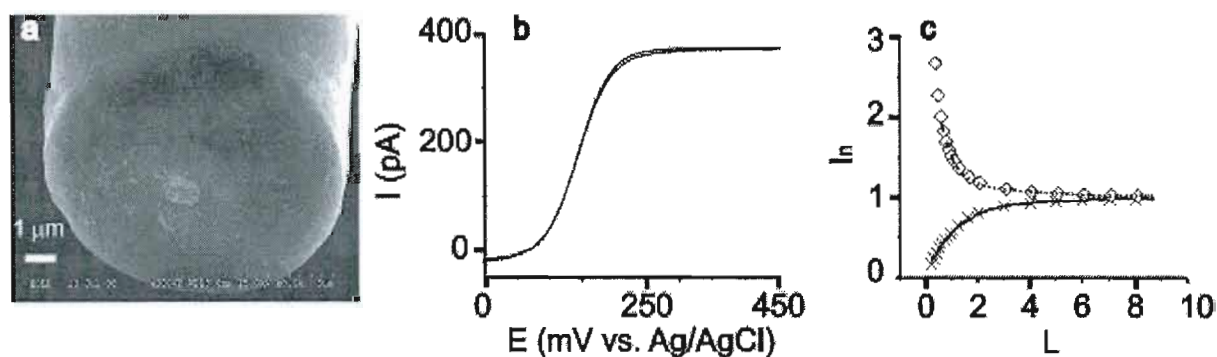
The authors acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canadian Foundation for Innovative (CFI) for their financial support. Dr. Matthias Geissler of the Industrial Materials Institute-National Research Council of Canada is graciously acknowledged for his gift of gold disks patterned array deposited on silicon. Dr. Jack Belgum of the Sutter Instrument Company is acknowledged for useful discussions.



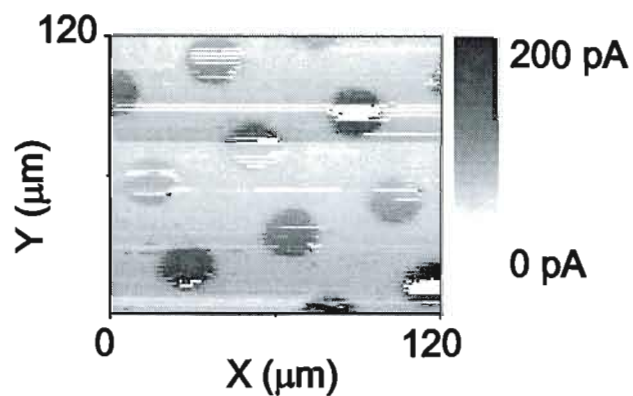
**Figure 1.** Protocol for microelectrode fabrication: (a) Quartz capillary thinning following laser (L) exposure and pulling (P); (b) Insertion and sealing of a Pt wire in a quartz capillary under vacuum (V); (c) Quartz capillary pulling process; (d) Mechanical micropolishing using rotating disk electrode (RDE), micro screw (MS) and diamond coated paper (DP).



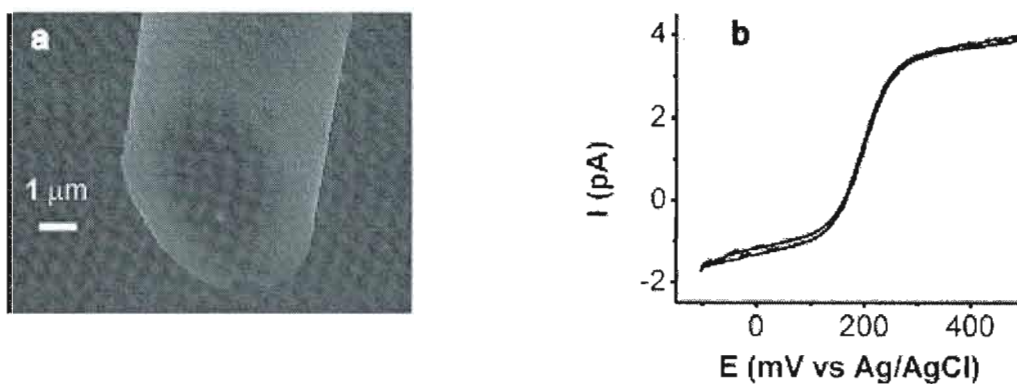
**Figure 2.** Thinned quartz tubing, before the complete sealing. This step allows the decrease of the quartz outer diameter from 1 mm to 100  $\mu\text{m}$  and less.



**Figure 3.** (a) SEM image of a 1.5  $\mu\text{m}$  Pt-disk microelectrode. Electrochemical measurements were done in 1 mM ferrocenemethanol solution and 0.1 M KCl solution. (b) Cyclic voltammograms of a 1.8  $\mu\text{m}$  Pt-disk microelectrode. The scan rate was 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (c) Experimental probe approach curves of a 1  $\mu\text{m}$  Pt-disk to a glassy carbon substrate (-----) and glass substrate (——). The rate of approach to the surface was 1  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Theoretical probe approach curves for microdisk having an  $RG$  of 5 during the positive ( $\diamond$ ) and negative ( $\times$ ) feedback mode.



**Figure 4.** SECM image of 20  $\mu\text{m}$  diameter gold disk deposited on silicon recorded with a 700 nm microelectrode. The imaging scan rate was  $25 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  and the distance tip to substrate was 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure 5.** (a) SEM image of a 100 nm Pt-disk microelectrode. (b) Cyclic voltammograms of a 32 nm Pt-disk microelectrode in 1 mM ferrocenemethanol solution and 0.1 M KCl solution. The scan rate was  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## References

- (1) Wightman, R. M. *Anal. Chem.* 1981, 53, 1125A-1134A.
- (2) Loeb, G. E.; Peck, R. A.; Martyniuk, J. J. *Neurosci. Methods* 1995, 63, 175-183.
- (3) Zoski, C. G. *Electroanalysis* 2002, 14, 1041-1051.
- (4) Arrigan, D. W. M. *Analyst* 2004, 129, 1157-1165.
- (5) Zoski, C. G. *Handbook of electrochemistry*; Elsevier: Amsterdam; Boston, 2007.
- (6) Sun, P.; Laforge, F. O.; Abeyweera, T. P.; Rotenberg, S. A.; Carpino, J.; Mirkin, M. V. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2008, 105, 443-448.
- (7) Wightman, R. M. *Science* 2006, 311, 1570-1574.
- (8) Jun, H. S.; Kim, J.; Geun, S. C.; Nam, H.; White, R. J.; White, H. S.; Brown, R. B. *Anal. Chem.* 2007, 79, 3568-3574.
- (9) Zhan, W.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* 2006, 78, 726-733.
- (10) Kwak, J.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* 1989, 61, 1221-1227.
- (11) Bard, A. J.; Fan, F. R. F.; Kwak, J.; Lev, O. *Anal. Chem.* 1989, 61, 132-138.
- (12) Norman, B.; Laurent, T.; Christian, A.; Jürgen, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1431-1435.
- (13) Morris, R. B.; Franta, D. J.; White, H. S. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3559-3564.
- (14) Seibold, J. D.; Scott, E. R.; White, H. S. *J. Electroanal. Chem.* 1989, 264, 281-289.
- (15) Burt, D. P.; Dobson, P. S.; Weaver, J. M. R.; Wilson, N. R.; Unwin, P. R.; Macpherson, J. V. In *Proceedings of IEEE Sensors 2007*, p 712-715.
- (16) Burt, D. P.; Wilson, N. R.; Weaver, J. M. R.; Dobson, P. S.; Macpherson, J. V. *Nano Lett.* 2005, 5, 639-643.



- (17) Campbell, J. K.; Sun, L.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3779-3780.
- (18) Pendley, B. D.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.* 1990, 62, 782-784.
- (19) Fish, G.; Bouevitch, O.; Kokotov, S.; Lieberman, K.; Palanker, D.; Turovets, I.; Lewis, A. *Rev. Sci. Instrum.* 1995, 66, 3300-3306.
- (20) Shao, Y.; Mirkin, M. V.; Fish, G.; Kokotov, S.; Palanker, D.; Lewis, A. *Anal. Chem.* 1997, 69, 1627-1634.
- (21) Katemann, B. B.; Schuhmann, W. *Electroanalysis* 2002, 14, 22-28.
- (22) Sun, P.; Mirkin, M. V. *Anal. Chem.* 2006, 78, 6526-6534.
- (23) Mauzeroll, J.; LeSuer, R. J. In *Handbook of Electrochemistry*; Zosky, C. G., Ed.; Elsevier: Oxford, 2007, p 199-211.
- (24) Zhang, B.; Galusha, J.; Shiozawa, P. G.; Wang, G.; Bergren, A. J.; Jones, R. M.; White, R. J.; Ervin, E. N.; Cauley, C. C.; White, H. S. *Anal. Chem.* 2007, 79, 4778-4787.
- (25) Cougnon, C.; Bauer-Espindola, K.; Fabre, D. S.; Mauzeroll, J. *Anal. Chem.* 2009, 81, 3654-3659.
- (26) Li, Y.; Bergman, D.; Zhang, B. *Anal. Chem.* 2009, 81, 5496-5502.
- (27) Miao, W.; Ding, Z.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 1392-1398.
- (28) Lefrou, C. J. *Electroanal. Chem.* 2007, 601, 94-100.
- (29) Whitworth, A. L.; Mandler, D.; Unwin, P. R. *PCCP*. 2005, 7, 356-365.
- (30) Macpherson, J. V.; Unwin, P. R. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19475-19483.

## ANNEXE B

Detection of Hydrogen Peroxide  
Produced during the Oxygen Reduction  
Reaction at Self- Assembled Thiol-  
Porphyrin Monolayers on Gold using  
SECM and Nanoelectrodes.

Mohamed A. Mezour, Renaud Cornut, Emad Mohamed Hussien, Mario Morin,  
Janine Mauzeroll\*

Laboratory for Electrochemical Reactive Imaging and Detection for Biological  
Systems, Department of Chemistry, NanoQAM Research Centre, Université du  
Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3P8.

\*Correspondence should be addressed to: Professor Janine Mauzeroll, Université du  
Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3P8,

Phone: 514-987-3000 ext. 0895, Fax: 514-987-4054

Email: mauzeroll.janine@uqam.ca

## TITLE RUNNING HEAD

Hydrogen Peroxide Produced at Self- Assembled Thiol-Porphyrin Monolayers on Gold using SECM

## ABSTRACT

Porphyrin molecules were immobilized on polycrystalline gold and glassy carbon by coordinating cobalt (II) 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine to 4-aminothiophenol self-assembled monolayer. The resulting electrocatalytic activity of the metalloporphyrins-modified substrates with regards to the oxygen reduction reaction were characterized by means of cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy (SECM) using nanoelectrodes of well-defined geometry. From substrate generation tip collection (SG-TC) mode SECM measurements performed under steady-state conditions and at different applied substrate potential, it is possible to extract kinetic information relevant to electrocatalyst substrates such as metalloporphyrin modified gold and glassy-carbon electrodes. Such an approach allows for isolation of the unique contribution of the electrocatalyst to the oxygen reduction reaction and peroxide formation.

## KEYWORDS

Scanning Electrochemical Microscopy; Nanoelectrode; Metalloporphyrin; Thiol Monolayers on Gold; Oxygen Reduction Reaction.

## INTRODUCTION

Metalloporphyrins are  $k^4$ - $N,N,N,N$  transition metals complexes that are known to catalyze several redox reactions including the oxygen reduction reaction (ORR). In such  $N_4$ -chelates, molecular oxygen binds reversibly to the central metal ion and is reduced through at least one two-electron transfer. There have been continuous efforts towards the preparation of solid films of porphyrins because of their use as models for electron transfer and electrocatalysis reactions.<sup>1-3</sup> Langmuir-Blodgett<sup>4,5</sup>, dip-coating<sup>6</sup>, spin-coating<sup>7</sup>, electropolymerization<sup>8</sup>, thermoevaporation<sup>9</sup>, electrodeposition<sup>10</sup>, and self-assembled monolayers (SAMs)<sup>11</sup> are examples of the many techniques used to fabricate porphyrin films on solid substrates. Among them, the self-assembled monolayer approach has a competitive advantage since it yields ultrathin solid films with well-controlled structures and superior thermal and mechanical stability.<sup>5</sup>

In order to immobilize porphyrin molecules on a surface, 4-aminothiophenol (4-ATP) SAM on solid supports were formed followed by axial coordination of the aromatic amino group to cobalt (II) 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine. Such surface modification has been attempted on both glassy carbon and gold

macroelectrodes. The use of glassy carbon as a solid support surfaces is not as frequently used because the exact attachment mechanism to the carbon surface remains ill-defined and this method generally produces films with large heterogeneities.<sup>12-14</sup> On the contrary, gold substrates are commonly used and STM experiments have provided direct evidence that a complete monolayer of 4-ATP on Au can be formed.<sup>15</sup> The complete self-assembly process produces a stable, highly ordered, conducting film, where the porphyrins are parallel to the gold surface.<sup>11</sup> The porphyrin is generally oriented parallel to the surface, due to the densely packed 4-ATP monolayer onto which the CoTPP is adsorbed.<sup>11</sup> Furthermore, a concentration of  $4.86 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  for CoTPP fixed on self assembled 4-mercaptopyridine on gold was obtained.<sup>16</sup> It was also shown that the reduction of  $\text{O}_2$  by this catalyst involves a two-electron mechanism and that hydrogen peroxide is produced.<sup>10,17,18</sup>

Even in well-ordered systems such as SAMs, surface heterogeneities may lead to local variation of surface coverage. For that reason, conventional electrochemical measurements based on the measure of substrate current may not uniquely isolate the contribution of the attached-to-substrate specie. In this context, Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) is an interesting option, as it allows local characterization of substrate's reactivity. SECM is being used in an increasing number of applications for the study of different electrocatalytic processes, such as ORR, methanol interference during ORR, and oxygen evolution.<sup>19</sup> In particular, SECM has been used to study  $\text{H}_2\text{O}_2$  production during the ORR.  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation during the ORR is generally undesirable because it lowers the efficiency of the

material and can lead to electrocatalyst corrosion. As such, the preferred reaction for practical application is direct reduction of oxygen to water. However, this involves four electrons, four protons and molecular oxygen bond cleavage, and is thus unlikely to proceed in a single elementary step.  $\text{H}_2\text{O}_2$  is therefore consistently present in low pH ORR either as a reaction byproduct or as an intermediate, depending on the electrocatalytic material employed. In literature, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation from electrocatalysts has been studied locally using different SECM approaches. In many enzymatic studies  $\text{H}_2\text{O}_2$  detection using SECM was done in SG-TC as reported by Horrocks et al.<sup>20</sup>, Wittstock<sup>21,22</sup> et al and Denuault et al.<sup>23</sup>

In the steady-state SG-TC method, the substrate material was a microelectrode undergoing the ORR and the tip detected  $\text{H}_2\text{O}_2$  by its oxidation.<sup>19</sup> In later studies, the same method was extended in order to quantify  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation during the ORR in acidic solution for several different electrocatalysts. Another useful approach, developed by the Wittstock group<sup>24</sup>, relied on a transient SG-TC mode of SECM to detect  $\text{H}_2\text{O}_2$  during the ORR at macroscopic electrodes. Importantly, this study was successful in evaluating the kinetic constants of the underlying catalyst spot by comparing oxidation current at microelectrode obtained through a pulse sequence experiment, at short electrolysis times, to the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration profiles calculated from an analytical expression.

The redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) was used to visualize the local electrocatalytic activity of metalloporphyrin spots towards ORR.<sup>10</sup> This approach was developed<sup>25</sup> in order to overcome a significant

drawback of the tip generation-substrate collection (TG-SC) SECM mode, whereby the background current observed at large substrate distances prevented acquisition of high resolution SECM imaging.<sup>26</sup>

All of the above SECM approaches use 25  $\mu\text{m}$  diameter microelectrodes. The use of such probes can render kinetic constants extraction difficult at short tip to substrate distances, given their large overall dimensions (75-250  $\mu\text{m}$  diameters) that can trap and/or regenerate diffusing species from the catalyst layer. Herein, we propose that the use of nanoelectrodes in a SG-TC SECM would be advantageous when studying self-assembled catalysts on gold because they do not disturb significantly the diffusion layer of the substrate, and the feedback between the tip and substrate can be neglected. As illustrated in the theoretical section, these two advantages are in fact requisites if one would like to easily extract catalyst kinetics based on SECM line scans performed at close tip to substrate distances.

In the present study SG-TC measurements have been performed with nanoelectrodes. For long electrolysis times, the concentration profiles are stationary and similar to that of a Nernst-layer, even in the absence of forced convection, as extensively discussed in literature.<sup>27,28</sup> As illustrated in the theoretical section, this study enables some kinetic quantification across the surface of a catalyst. The proposed method thus allows differentiation between catalyst regions homogeneously modified from mixed response regions where both catalyst and underlying gold contribute to the measured signal.



## EXPERIMENTAL SECTION

*Materials and Reagents.* Electrochemical measurements were performed in nanopure water solutions, purified with a Millipore Milli-Q Biocel Ultrapure water system (Fisher, Ottawa, ON), ferrocenemethanol ( $\text{FcCH}_2\text{OH}$ ) (97%, Aldrich, Canada) and potassium chloride (KCl) or 0.5 M sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Fisherbrand, Canada). Electrochemical solutions were oxygenated for 10 min with oxygen (Praxair oxygen, Canada) prior to each measurement giving a concentration of 1.2 mM at ambient temperature and pressure. The 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt (II) (Co-TPP) and the 4-aminothiophenol 97% (4-ATP) were purchased from Sigma. Electrode fabrication materials used were 25  $\mu\text{m}$  diameter Pt-wire (purity 99.9%; hard) (Goodfellow, USA), quartz capillaries (L: 150 mm, O.D.: 1 mm, I.D.: 0.3 mm) (Sutter Instrument, USA), electrically conductive silver epoxy (EPO-TEK<sup>®</sup> H20E) (Epoxy Technology Inc, Canada) and standard copper connection wires (O.D. < 0.3 mm). Polishing materials (Buehler, Canada) used were abrasive discs (800, 1200 grit), diamond lapping film discs (1, 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$  diamond size) and alumina suspensions (1, 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$  particle diameter).

*Electrochemical Cell.* The substrates used in the approach curve and the SECM image were 3 mm, 2 mm diameter gold electrodes and a 3 mm diameter glassy

carbon electrode (Bioanalytical Systems Inc, Canada). The counter electrode was a platinum wire. All potentials were relative to Ag/AgCl (3M NaCl) pseudo-reference electrode that was calibrated in  $\text{FcCH}_2\text{OH}$ .

*Apparatus.* A laser puller (P-2000; Sutter Instrument Company, Novato, CA, USA) was used to produce the nanoelectrodes. The CVs, SECM images and approach curves were performed using either a biological EProScan system (HEKA, Germany)<sup>29</sup> or a 100 nm ELPro Scan system (HEKA; model PG 340).

*Nanoelectrode Fabrication.* Many laboratories achieved development of reproducible procedure for fabrication of Pt disk nanoelectrodes using laser pullers.<sup>30-36</sup> In our protocol, an additional thinning step was added to better control the resulting RG ratio of the nanoelectrodes.

Quartz capillaries were cleaned with a dilute (10% v/v) nitric acid solution, rinsed with water, and allowed to dry in an oven. The 25  $\mu\text{m}$  diameter Pt wire was cleaned with acetone, rinsed with deionized water and connected to a 0.2 mm copper wire with silver epoxy before heat curing. In a first step, the empty quartz capillary is pre-thinned using a single line program (Heat: 600, Filament: 3, Velocity: 60, Delay: 140, Pull: 0). The Pt assembly is then inserted in the center of the capillary. Both ends of the capillary are connected to a vacuum pump via flexible silicone tubes and a Y-connector. During sealing, weak pulling forces on the glass capillary are avoided using two stoppers that fix the puller bars. Sealing of the Pt-wire into the quartz

capillary was achieved using a single line program (Heat: 540, Filament: 5, Velocity: 60, Delay: 140, Pull: 0), repeated for five cycles. A cycle consists of 40 s of heating followed by a 20 s cooling period. Following the removal of the stoppers and silicon tubes, the pulling program (Heat: 780, Filament: 12, Velocity: 160, Delay: 100, Pull: 200) is applied. The resulting microelectrodes were polishing with 0.3 and 0.05  $\mu\text{m}$  diamond lapping film. The polishing procedure consists of fixing the microelectrode in the brass cylinder of the rotating disc electrode rotated at 8000 rpm, before the diamond lapping film was moved slowly toward the microelectrodes using a micrometer screw in order to expose the top of Pt wire.<sup>33</sup>

*Metalloporphyrin-Modified Substrates.* A gold electrode and a GC electrode (Bioanalytical Systems Inc., Canada) were polished on a microcloth (Buehler, Canada) in combination with 1 and then 0.3  $\mu\text{m}$  alumina slurries (Buehler, Canada). Both electrodes were rinsed with deionized water in the ultrasonic bath for 10 min. The GC electrode was electrochemically oxidized by cycling the potential 15 times between  $-0.45$  and  $1.85$  V vs Ag/AgCl (3M NaCl) at  $100\text{ mV s}^{-1}$ ,<sup>37</sup> before modification with the catalyst. In case of the Au electrode, the porphyrin modification was performed after the polishing procedure. The porphyrin modification process consists in immersing the electrodes in a 10 mM ethanol solution of 4-ATP for 2 h, rinsing, and then, immersing in a chloroform solution containing 1 mM of CoTPP for 18 h.<sup>12</sup>

*SECM Procedures.* SECM procedures included nano- and micro-electrode characterization using feedback mode and imaging measurements, constant height imaging of metalloporphyrin-modified substrates with 25  $\mu\text{m}$  diameter Pt microelectrodes and constant height imaging of metalloporphyrin-modified substrates with nanoelectrodes.

Nano- and micro- electrodes were characterized using steady state voltammograms in bulk solution by scanning the potential anodically in the 0 to 600 mV range. The feedback approach curves recorded while approaching carbon and gold substrates were acquired while the nano- and micro- electrode was poised at 400 mV. The approach rate to the substrate surface varied, as they were adapted to the microelectrode diameter. Line scans and images were acquired at a scan rate of 95  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  and applied potential in the 700 to 900 mV range, which oxidizes the  $\text{H}_2\text{O}_2$  produced by the underlying biased substrate.

Constant height imaging of metalloporphyrin-modified substrates with nanoelectrodes required pre-positioning of the working electrode using the shear force controller of the instrument.<sup>29</sup> The laser pulled electrodes were connected to a driver and receiver piezoelectric plates, as initially proposed by the Schuhmann group.<sup>38</sup> Following the acquisition of frequency spectra far from the substrate and in close proximity to the substrate, a working resonance frequency, which presents both

amplitude and phase sensitivity, is selected. The resonance frequency is then applied at the microelectrode in order to ascertain the tip-to substrate distance and preposition the electrode at a tip to substrate distance of 6  $\mu\text{m}$ . Constant height images and line scans are then performed.

## RESULTS AND DISCUSSION

*Electrochemical Characterization of 4-ATP-CoTPP Catalyst Layer.* The impact of the applied bias on the local electrocatalytic activity of metalloporphyrin-modified substrates has been studied at different substrates (glassy carbon<sup>10</sup>, gold<sup>16</sup>) that have been produced through different means (chemisorptions<sup>12,39</sup>, self-assembly<sup>16</sup>, electrochemical deposition<sup>40</sup>). The complete self-assembly process produces a stable, highly ordered, conducting film, where a cobalt porphyrin (CoTPP) complexed with 4-aminothiophenol (4-ATP) chemisorbed on gold substrate.<sup>11</sup> In the case of glassy carbon (GC) surface, few results were reported of the catalyst<sup>41</sup> and the exact attachment mechanism remains ill-defined. The catalytic activity of the catalyst chemisorbed on both gold and GC electrodes was monitored using a cyclic voltammograms in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution saturated with oxygen.

Figure 1a shows the adsorption scheme of CoTPP onto a gold and GC substrate via 4-ATP. On gold, the porphyrin is generally well organized as shown with AFM characterization and reported in literature<sup>16</sup> (Figure 1, in Supporting Information). It was shown elsewhere<sup>12-14</sup> that thiol molecules could be chemisorbed on oxidized GC

electrode. Different mechanisms for the adsorption of sulfur on carbon substrates have been suggested, however, these studies are in agreement that sulfur compounds seem to react with defects and surfaces containing an electron withdrawing element such as nitrogen or oxygen.<sup>12</sup> It was also reported that there is a possibility to obtain a 4-ATP monolayer at the GC electrode after 45 min depending on the GC surface treatment.<sup>12</sup> The CoTPP molecule (19Å) is approximately four times larger than 4-ATP (4.3Å) so at least four molecules of 4-ATP should be covered by one CoTPP. However, the GC surface chemistry is ill defined and depends on the presence of carbon–oxygen functional groups at the graphitic edge plane, which might not allow full monolayer coverage of the GC electrode.

The cyclic voltamograms at macroelectrodes (Figure 1b) shows the electrochemical behavior of O<sub>2</sub> reduction on bare, gold passivated with 4-ATP, and catalytically active 4-ATP-CoTPP substrate. On bare gold, a broad reductive current peak centered around -100 mV is assigned to O<sub>2</sub> reduction.<sup>42</sup> The peak is not observed in the monolayer covered gold sample, since 4-ATP blocks the ORR. This is consistent with STM data that show that 4-ATP forms dense overlayers on gold.<sup>15</sup> Upon CoTPP complexation to the 4-ATP monolayer, the peak associated to the O<sub>2</sub> reduction is recovered, indicating the catalytic effect of 4-ATP-CoTPP layer. The obtained shift in diffusion plateau for bare, and catalytically active 4-ATP-CoTPP gold substrate is attributed to differences in oxygen concentration.

Figure 1c shows CVs of bare GC electrode and modified with 4-ATP-CoTPP in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution saturated with oxygen. The unmodified GC shows an obvious peak near -450 mV characteristics to  $\text{O}_2$  reduction. When the GC electrode is chemically modified with 4-ATP-CoTPP,  $\text{O}_2$  reduction occurs at a more cathodic potential, 150 mV, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  is predominantly produced. The mechanisms of the catalytic effect of CoTPP-GC electrode is well known in literature.<sup>16-18</sup>

As such, macroelectrode cyclic voltametry experiments give global information on the electrocatalytic activity of the substrate. Therefore, the homogeneity of the catalyst reactivity on substrate cannot be easily identified. Local kinetics characterization through scanning electrochemical microscopy measurements has thus been performed.

*SECM Measurements of 4-ATP-CoTPP Catalyst Layer.* The substrate's response towards ORR was studied by SG-TC SECM using a classical 25  $\mu\text{m}$  diameter microelectrodes, having an  $RG$  of 10, in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution saturated with  $\text{O}_2$ . As the studied substrate did not present significant topographical features or tilt, constant height measurements were performed. During SECM measurements, a potential of 700 mV was applied at the tip in order to oxidize the peroxide produced at the underlying substrate, which is biased at different potentials. Following a prepositioning of the microelectrode at a tip to substrate distance of 30  $\mu\text{m}$ , the microelectrode was moved in a plane parallel to the substrate at scan rate of 95  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

In Figure 2a and 2b, from left to right, one can see the SECM images of bare gold, passivated gold with 4-ATP and catalytically active 4-ATP-CoTPP electrodes recorded at -200 mV and 100 mV applied substrate potential. The anodic current increase observed when the microelectrode is scanned over the bare gold electrode (Figure 2a) confirms the  $O_2$  reduction at bare gold and subsequent  $H_2O_2$  production and collection at the nearby microelectrode. The 4-ATP-CoTPP modified electrode shows a positive current indicative of  $H_2O_2$  generation from the ORR at the substrate. For the 25  $\mu m$  diameter microelectrode, a homogeneous current is recorded over the entire catalyst layer indicating that the 4-ATP-CoTPP is assembled uniformly on the entire electrode active area. The chemical stability of the 4-ATP-CoTPP catalyst layer is maintained up to -500 mV applied substrate potential as expected for strong affinity underlayers involving gold and sulphur interactions. Beyond -500 mV, desorption of the catalyst layer can be visualized in SECM images. (Figure 3, in Supporting Information) through the presence of large irregularities on the current plateau using a 70 nm diameter microelectrode. The SECM images are in line with the CV behavior of similar 4-ATP-porphyrin catalyst layers at anodic potentials, which was attributed to desorption of the catalyst.<sup>43</sup>

In Figure 2c, a catalytically active 4ATP-CoTPP GC electrode was biased at different potentials. At 300 mV applied potential, a negligible  $H_2O_2$  quantity is oxidized at the UME, thus showing a weak catalytic effect. At more cathodic substrate potential,



such as 200 mV and 100 mV, a higher oxidation current was measured at the UME. The increase in current is obtained over the entire GC electrode diameter (3 mm) and suggests a homogeneous distribution of the catalyst. Small current variations between the two extremities of GC electrode can be explained by the substrate tilt.

The use of nanometer-scale electrodes (radius between 20 nm and 1  $\mu$ m) are advantageous when studying self-assembled catalysts on gold because they do not disturb significantly the diffusion layer of the substrate, the feedback between the tip and substrate is neglected, and they allow high lateral resolution imaging. This is important in when studying metalloporphyrin-modified gold substrates because the underlying gold substrate can generate an additional interfering  $H_2O_2$  flux. A method for developing Pt disk nano- and micro- electrodes using laser pullers was performed. The technical details and characterization results will be published elsewhere.

These laser pulled nanoelectrodes were used to study the homogeneity of the porphyrin catalyst and to extract kinetic parameters. A probe diameter of 460 nm was used to scan the electrocatalytic activity of the substrate coating, which minimize physical perturbations related to the presence of the probe.

*Electrochemical Characterization of 4-ATP-CoTPP Catalyst Layer using Nano-Electrode.* The laser pulled microelectrodes were used to acquire SECM image and

line scans of Au-4-ATP-CoTPP catalysts in Figure 3. Positioning of the electrode tip at a known distance above the substrate has been achieved by shear-force constant distance SECM<sup>29</sup>(Figure 4, in Supporting Information). Consistent with the results obtained at a 25  $\mu\text{m}$  diameter microelectrodes, the extent of ORR increases when the applied substrate potential decreases. The largest current recorded is inferior to 2 pA and was obtained at a substrate potential of 0 mV.

Despite the symmetric substrate and tip geometries, an inhomogeneous increase of current is obtained on the left hand-side of the line scans. Given the overall 2  $\mu\text{m}$  diameter of the scanned tip, convection effects are not dominant. The asymmetry of the electrochemical images observed under substrate generation collection conditions is related to differences in the diffusion field of the scanning tip. As the substrate is biased at a fixed potential and the electrocatalytic layer is on the order of a monolayer of porphyrin molecules, we postulate that the observed asymmetry results from inhomogeneity in the adsorbed porphyrin layer resulting in the combined current contribution of gold and porphyrin at the applied substrate potentials. The applied substrate potential dependence on the presence of the asymmetric current collection also implies that to uniquely isolate the contribution of the porphyrin electrocatalyst towards ORR, measurements should be performed at an applied substrate potential of 200 mV.

The effect of tip scan-rate on feedback current measurements were reported. The substrates used in these studies were unbiased carbon fiber<sup>44</sup> and platinum substrates

having dimensions on the order or smaller than that of the scanned tip.<sup>45</sup> It is unlikely that the present observed asymmetry is related to scan rate because with decreasing cathodic substrate potential, the extent of ORR decreases, leading to decreases in the peroxide concentration profile generated at the substrate. Also had the scan rate been the dominant effect, the dependence on substrate potential would not have been as important.

To probe the homogeneity of the electrocatalyst on a large scale, an SECM image of the 2 mm modified gold biased substrate at 0 mV was acquired using a 460 nm diameter microelectrode with *RG* of 8 under the same conditions as the lines scan (Figure 3b). As expected, the Au electrode was modified with 4-ATP-CoTPP and then, displayed activity towards ORR. The asymmetric shape of the acquired image is in concordance with line scan results.

## THEORETICAL STUDY

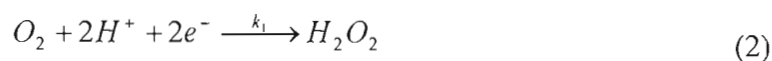
SG-TC SECM measurements performed at long electrolysis time produce steady state concentration profiles similar to that of a Nernst-layer, even in the absence of forced convection.<sup>27,28</sup> This enables extraction of kinetic constants across the surface of a catalyst. In the present model special care is given to the influence of the probe used to perform measurements. The model used to describe the processes involved is mainly taken from literature. Specifically, the substrate behavior is modeled

according to the work of Shen et al.<sup>24</sup> while the transport in solution is modeled according to the work of Amatore et al.<sup>27</sup> and Baltes et al.<sup>28</sup>

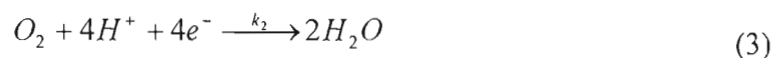
Concentration of  $H_2O_2$  and  $O_2$  are noted  $[O_2]$  and  $[H_2O_2]$ . At the substrate of radius noted  $r_s$ , a complex process occurs whereby  $O_2$  is consumed and  $H_2O_2$  is produced.

The main reaction pathways are:

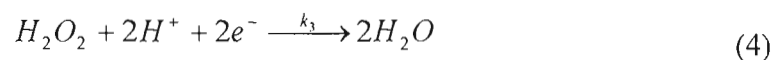
Reduction of  $O_2$  into  $H_2O_2$



Reduction of  $O_2$  into  $H_2O$



Reduction of  $H_2O_2$  into  $H_2O$



Such processes consisting of several elementary steps are assumed to follow first order kinetics towards electroactive reactant concentration.<sup>24</sup> The effective rate constants,  $k_i$ , provides information on the reaction paths.

In the absence of macroscopic movement of the solution, the transport of  $O_2$  and  $H_2O_2$  is dominated by hydrodynamic conditions where the complex transport of solutes to the electrode surface area involves both diffusion and convection, even if the solution is macroscopically still.<sup>27,28</sup> This comes from microscopic movements of the solution, and has been called spontaneous convection. According to the work

from Amatore et al<sup>27,28</sup> and Baltes et al<sup>29</sup>, in such a case, it is possible to obtain a stationary concentration profile. In contrast to the transient study performed by Shen et al<sup>24</sup>, the present model, consistent with the above SECM experiments, will then involve steady-state conditions. The breadth of the kinetic studies performed with the steady state approach is not as far reaching as the original transient method. However, it readily allows one to extract catalyst kinetic constants at different tip positions during SECM line scans, evaluate the homogeneity of the surface modification and optimize the applied substrate potential for a given catalyst layer.

According to previously cited work<sup>28</sup> the distance where concentration gradients occur (noted  $l_D$ ), has a value of around 230 microns, that is much smaller than substrate size (millimeter range). In such a case, in the absence of a SECM probe, the diffusion is planar, and one dimension reasoning is possible to evaluate the concentration profiles. In addition, according to the same work, the obtained concentration profile is linear over 60 percent of the region where the diffusion occurs, and the Nernst layer model can then be used to evaluate the concentration variation in this region.

These hypothesis lead to the following conditions on flux densities of  $O_2$  and  $H_2O_2$  at the substrate:

$$(k_1 + k_2)[O_2]_{sub} = D_{O_2} \frac{[O_2]_{sol} - [O_2]_{sub}}{l_D} \quad (5)$$

And

$$k_1[O_2]_{sub} - k_3[H_2O_2]_{sub} = D_{H_2O_2} \frac{[H_2O_2]_{sub}}{l_D} \quad (6)$$

This, in addition to the hypothesis of linear variation of concentration with distance,  $z$ , from substrate, leads to following expression of concentration:

$$[H_2O_2]_z = \left(1 - \frac{z}{l_D}\right) \frac{k_1}{\frac{D_{H_2O_2}}{l_D} + k_3} \frac{\frac{D_{O_2}}{l_D}}{k_1 + k_2 + \frac{D_{O_2}}{l_D}} [O_2]_{sol} \quad (7)$$

This expression is assumed to be valid for  $z < 0.6l_D$ .<sup>28</sup> The following section details how this concentration can be linked to the experimentally accessible tip current. The effect of the probe movement has been neglected since it is assumed that the convection induced by the movement of the tip is not influencing the measurement.

*Measurements with small probes.* If the probe used to evaluate the concentration is small enough, it does not disturb the concentration profiles, so that it is possible to establish a quantitative relation between the concentration obtained without the tip and the current measured at same position:

$$[H_2O_2]_{z=z_{tip}} = \frac{i_T}{8FD_{H_2O_2}a\beta(RG)} \quad (8)$$

$\beta(RG)$  is a correction factor that takes value 1.02 for  $RG=10$  and 1.1 for  $RG=2$ . Various analytical approximations of this factor are available in literature.<sup>46</sup>  $i_T$  is the measured current when the tip is biased at oxidative potentials.

This leads to the following relationship between measureable quantities and unknowns:

$$\left(1 - \frac{z}{l_D}\right) \frac{8FD_{H_2O_2}a\beta(RG)[O_2]_{sol}}{i_T} = \frac{\left(\frac{D_{H_2O_2}}{l_D} + k_3\right)\left(k_1 + k_2 + \frac{D_{O_2}}{l_D}\right)}{k_1 \frac{D_{O_2}}{l_D}} \quad (9)$$

*Measurements with large probes.* With large probes, the link between the measured current and the concentration at the same position in the absence of probe is not as simple as that obtained in the case of small probes (Eq. 8). In order to quantify this, numerical 2D steady-state simulations have been performed, which explicitly take into account the presence of the probe. During the numerical simulations, special care has been given to meshing, especially at conductive part of microelectrode. Routine accuracy verifications of the numerical simulations lead to negligible uncertainty of numerical simulations, in comparison to experimental uncertainty. Focusing on previously detailed experimental situation, all numerical simulations have been performed with the same geometric parameters as those used to obtain Figure 3:  $a=12.5$  microns,  $RG=10$ ,  $z_{Tip}=30$  microns. Other parameters are taken from previously mentioned literature:  $l_D=230$  microns,  $D_{O_2}=2.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{H_2O_2}=1.6 \cdot 10^{-5}$

cm<sup>2</sup>/s, and  $[O_2]_{sol}=0.27$  mmol/L. Figure 6 shows the deduced concentration from current measurements, by directly using the previously presented equation (Eq. 8) valid for small probes, as a function of kinetics constant  $k_1$ , for different values of  $k_3$  ( $k_2$  is taken equal to 0). In addition, for each case, the concentration that would be obtained at the same position in the absence of the probe (according to Eq. 7) is presented. The kinetics constant axis is in logarithmic scale, in order to cover the whole range of kinetics behavior: small kinetics constants values, where the substrate can be considered as non reactive, and the produced quantity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is small, and large kinetics constants, where the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is limited by the transport of matter (concentration of O<sub>2</sub> at substrate is then 0.)

In all cases, there is a significant difference between the curves. Moreover, as shown for the curves obtained for  $k_3=0.1$  m/s, in the case of an alternating pathway consuming H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the relation between measured signal and expected one can be complicated. The difference between the two is due to two main effects: first, the consumption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at probe produces O<sub>2</sub>. This produced O<sub>2</sub> is an additional contributing flux to that coming from bulk, and thus increases the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced by the substrate. This is the feedback effect. In addition to this, one has to be aware of the fact that the presence of the probe, including the surrounding glass thickness, hinders diffusion, and may lead to inappropriate evaluation of current. As such, the various processes occurring at substrate lead to the introduction of a correction factor that has to be considered when data are obtained with micrometer large probes:



$$\frac{i_T}{8FD_{H_2O_2}r_T\beta(RG)} = Corr.[H_2O_2]_{z=z_{tip}} \quad (10)$$

In Figure 4, this correction factor would correspond to the ratio of the two curves in each situation, and Eq.9 is subsequently changed. The correction factor depends not only on geometric parameters ( $l_D$ ,  $a$ ,  $RG$ ,  $z_{tip}$ ) but also on kinetics constants, as illustrated by Figure 4. This could offer the possibility of multiple kinetics constant characterization, as the measured signal is likely to depend on more than one kinetics parameters, as it was the case with nanoelectrodes. However, such a study would require extensive numerical simulation work, and is behind the scope of this article.

*Interpretation of experimental results: the influence of substrate potential on kinetics constant.* The developed model can be used to interpret the SECM line scans obtained with nanoelectrodes probing an underlying catalyst layer. In this first attempt, and due to complexity of system under consideration, where many pathways are possible, we have focused our attention on the first reaction path, which leads to partial reduction of  $O_2$  into  $H_2O_2$ , and is thus expected to be most favored at cathodic substrate potentials. To extract  $k_l$  from nanoelectrode measurements a simplification and reorganization of Eq. 9 leads to

$$k_1 = \frac{D_{O_2}}{l_D \left(1 - \frac{z}{l_D}\right) \frac{8FD_{O_2}r_T\beta(RG)[O_2]_{sol}}{i_T} - l_D} \quad (11)$$

From the measurements presented in Figure 5a, it is then possible to evaluate the kinetics constant  $k_f$  for each microprobe position, and each substrate potential. Due to the presence of reactivity heterogeneity, results for two positions over the substrate have been considered: one at border from substrate where heterogeneity is observed ( $\Delta x=0.6\text{mm}$ ), and one far from this heterogeneity ( $\Delta x=1.7\text{mm}$ ) This is presented at figure 5a (in logarithmic scale for kinetics constant axis). From this figure, it appears that only the region with the heterogeneity does not follow linear behavior. Taking into account experimental uncertainties on parameters such as for example  $z_{Tip}$  or  $[\text{O}_2]_{\text{sol}}$  does not significantly change this linear behavior. This makes observed linearity reliable, even if only 3 substrate potentials have been used. From this, it appears that the simplest model (only one pathway and simple exponential variation of kinetics constant with substrate potential) may lead to satisfying accordance with experiments over the main part of the tip. The extracted kinetics values are  $\alpha_f=0.1$  and  $k_f^0=1.4 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$  (corresponding to constant for  $E_s=0 \text{ V}$  vs reference). To the best of our knowledge, this is the first evaluation of kinetics parameters with self-assembled 4ATP-CoTPP on gold.

In the case of a large tip, as previously illustrated, the presence of the probe disturbs concentration profile. Thus, a correction factor has to be considered between measured current and obtained concentration without the tip. This makes interpretation of data more difficult, as extraction of kinetics constant for each substrate potential requires numerical adjustments in addition to numerical simulations:

$$\frac{D_{H_2O_2} \left( k_1 + \frac{D_{O_2}}{l_D} \right)}{k_1 \text{Corr}(k_1) D_{O_2}} = \left( 1 - \frac{z}{l_D} \right) \frac{8FD_{H_2O_2} r_T \beta(RG) [O_2]_{sol}}{i_T} \quad (12)$$

The extraction procedure leading to  $k_1$  from this equation has been performed, and figure 5b presents the obtained kinetics constants as a function of substrate potential. It shows that even far from potentials where further reduction of  $H_2O_2$  into  $H_2O$  is likely to occur, there is no linear behavior that is observed. The lack of linearity has two possible sources: either  $k_1$  does not have exponential dependence with substrate potential, or other pathways occur even at high potentials. In this later case, the extraction of kinetics parameters is complicated and cannot be done only with the line scans presented in the experimental section of this article.

## CONCLUSION

Detection of the  $H_2O_2$  generated at electrocatalytic surfaces during the ORR is important in evaluating the potential performance of materials in fuel cells and air batteries. As such, the SG-TC mode of the SECM is a useful alternative to the more classical method of rotating ring disk electrode. In characterizing the modification of thiol-porphyrin films on gold electrodes using the SG-TC mode of the SECM, we show the blocking effect of self-assembled monolayers and electrocatalytic activity of the 4-ATP-CoTPP catalyst layer. Consistent results were obtained from conventional cyclic voltammetry and from SECM recorded at 25  $\mu\text{m}$  diameter electrodes and a disk laser pulled nanoelectrodes. The use of geometrically well-defined Pt-

nanoelectrodes is advantageous because it limits physical disturbances of the generated concentration profiles and probes the homogeneity of the assembled catalyst. It also allows identification of the optimal applied substrate potential that uniquely isolates the electrocatalytic contribution of the metalloporphyrin. As illustrated in this article, quantitative interpretation of experiments with micrometric tips is not as straightforward as that with nanometric tips, which do not necessarily require numerical simulations for interpretation. On the basis of this study, we will extend our research to a set of substrates and porphyrin self-assembled systems that will enable us to evaluate the effect of porphyrin orientation and extent of substrate interaction on the overall ORR activity and  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canadian Foundation for Innovative (CFI) for their financial support. Dr. Matthias Geissler of the Industrial Materials Institute-National Research Council of Canada is graciously acknowledged for his gift of gold disks patterned array deposited on silicon. Dr. Jack Belgum of the Sutter Instrument Company is acknowledged for useful discussions. Dr. A. Badia and M.Sc. E. Dionne are acknowledged for their AFM contribution.

## SUPPORTING INFORMATION PARAGRAPH

- (1) AFM images of bare Au substrate and catalytically active Au-4-ATP-CoTPP substrate
- (2) Figure showing the SECM image of the catalyst with a 25  $\mu\text{m}$  diameter electrode.
- (3) Figure related to thiol desorption SECM image.
- (4) Figure of Distance calibration of the phase and amplitude rectification prior to constant-height microscopy.
- (5) Figure presenting the axis orientations and geometric parameter of modeled system.

## FIGURES CAPTIONS

**Figure 1.** (a) Scheme of the 4-ATP-CoTPP deposited on Au and Glassy Carbon (GC) substrate. (b) Cyclic voltamograms of: bare gold (—); passivated gold with 4-ATP (-----); and catalytically active Au-4-ATP-CoTPP substrate (— —). (c) Cyclic voltamograms of bare GC (—) and catalytically active GC-4-ATP-CoTPP substrate (-----). The Cyclic voltamograms were recorded in O<sub>2</sub> saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 100 mV·s<sup>-1</sup>.

**Figure 2.** Line scans of: bare gold (-----); passivated gold with 4-ATP (— —); and catalytically active 4-ATP-CoTPP substrate (—) recorded at (a) -200 mV and (b) 100 mV. (c) Line scans of catalytically active GC-4-ATP-CoTPP substrate recorded at 100 mV (—), 200 mV (— —) and 300 mV (-----). The line scans were recorded with a 25 μm microelectrode, having an *RG* of 10 in O<sub>2</sub> saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The potential applied at the microelectrode was 700 mV. The scan rate was 95 μm·s<sup>-1</sup> and the distance tip to substrate was 30 μm.

**Figure 3.** (a) Lines scan of: Au-4-ATP-CoTPP substrate recorded at 0 mV (black line); 100 mV (red line); and 200 mV (green line). (b) SECM image of Au-4-ATP-CoTPP substrate recorded at a potential of 0 mV. A 460 nm diameter microelectrode with *RG* of 8 was biased at 900 mV and positioned 6 μm from the substrate. The measurements were recorded in O<sub>2</sub> saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at scan rate of 90 μm·s<sup>-1</sup>.

**Figure 4:** Expected concentration in the absence of probe (empty symbols) according to Eq. 8, or deduced from current measurements concentration using Eq. 9, (filled symbols) as a function of kinetics constant  $k_1$ (m/s). Squares: for  $k_3=0$  m/s, Triangles: for  $k_3=0.01$  m/s, Circles: for  $k_3=0.1$  m/s. Other conditions: Probe radius 12.5 microns,  $RG=10$ ,  $z_{Tp}=30$  microns,  $l_D=230$  microns,  $D_{O_2}=2.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{H_2O_2}=1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , and  $[O_2]_{\text{sol}}=0.27 \text{ mmol/L}$ .

**Figure 5:** Extracted kinetics constants as a function of substrate potential (a) From measurements presented in Figure 5a, using Eq. 11. (b) From measurements in Figure 3c, using Eq. 12. For both figures, the extracted kinetics near the border of substrate (empty circles), and at the center of substrate (filled squares) are presented.

## FIGURES

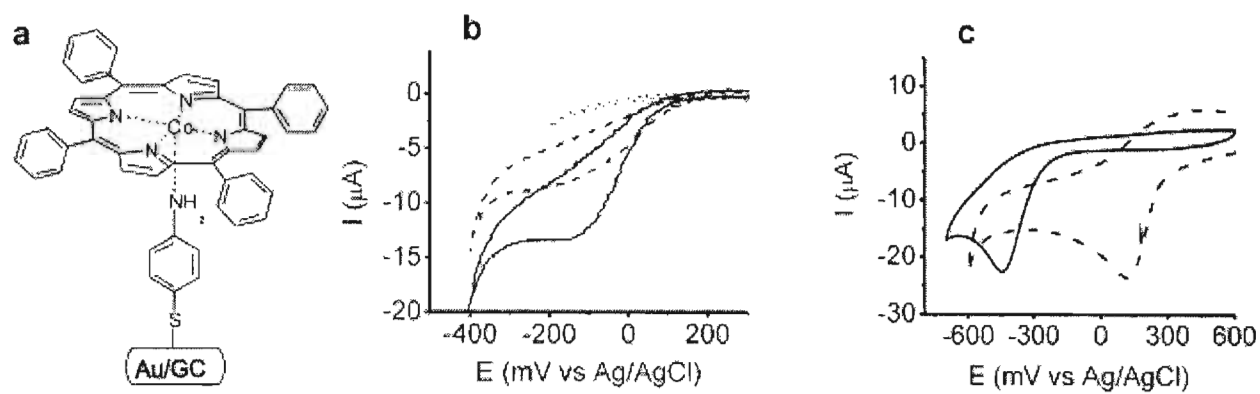


Figure 1.

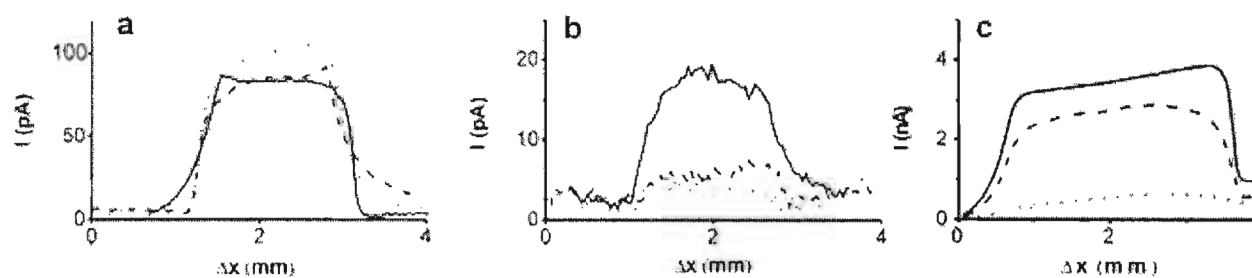


Figure 2.



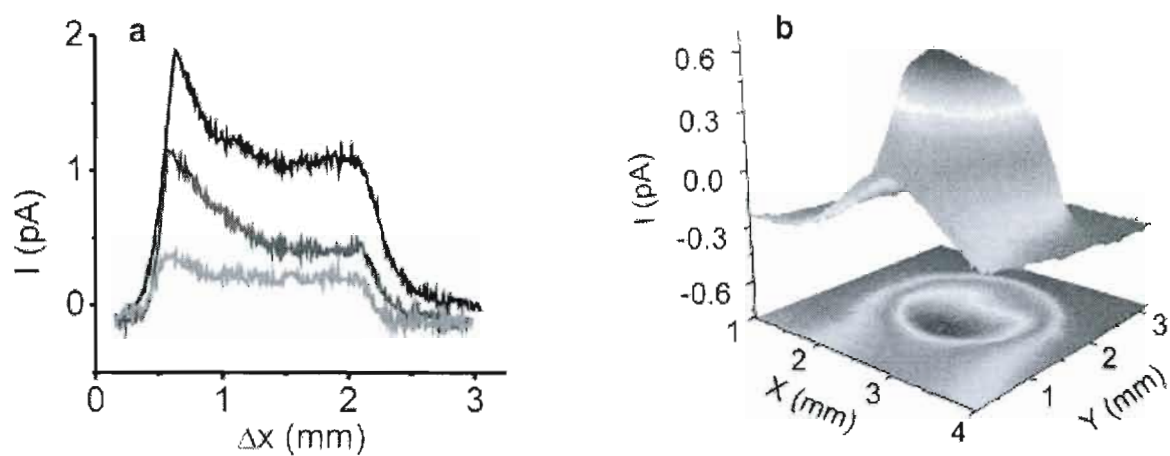


Figure 3.

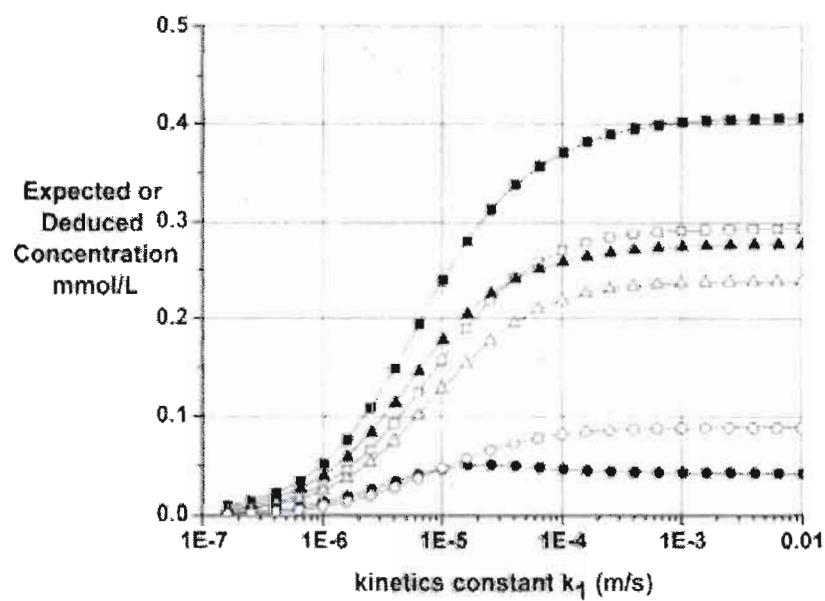


Figure 4.

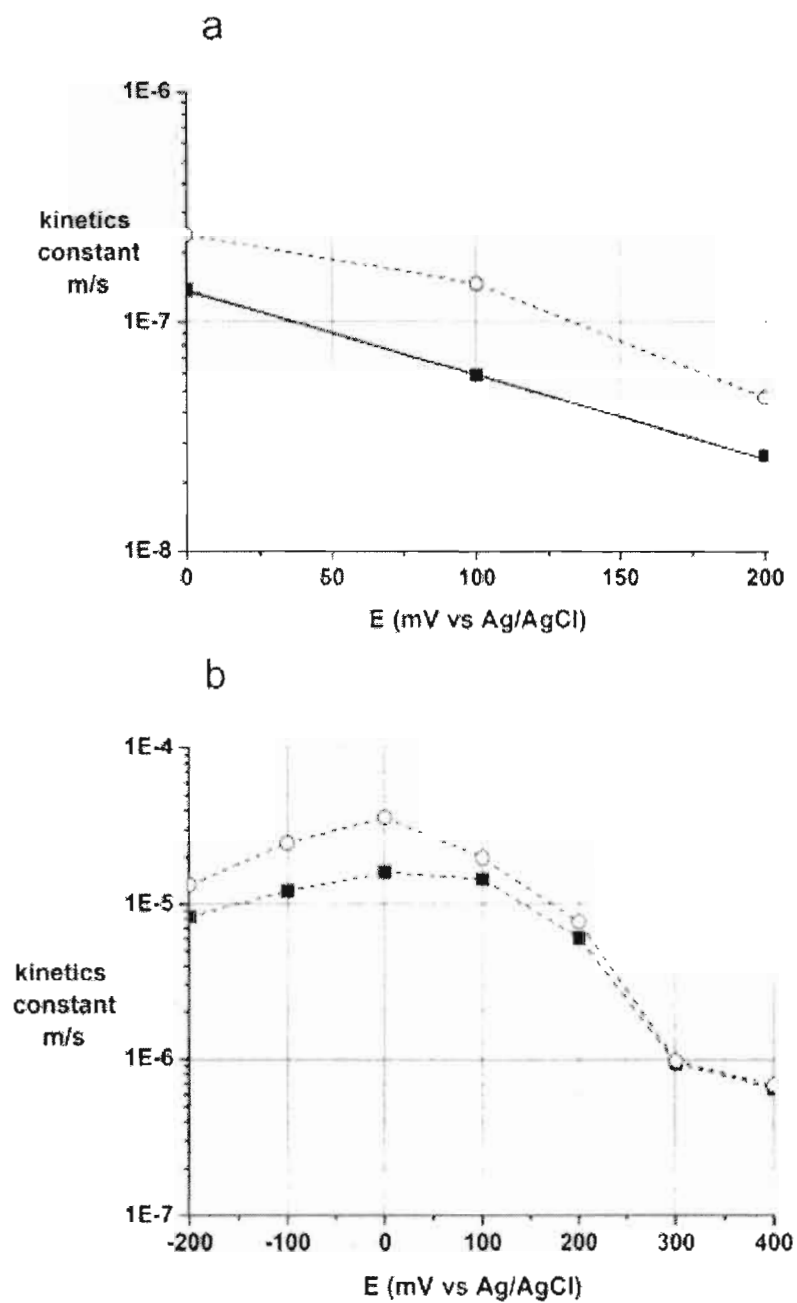


Figure 5.

## REFERENCES

- (1) Zak, J.; Yuan, H.; Ho, M.; Woo, L. K.; Porter, M. D. *Langmuir* 1993, 9, 2772-2774.
- (2) Hutchison, J. E.; Postlethwaite, T. A.; Chen, C.-h.; Hathcock, K. W.; Ingram, R. S.; Ou, W.; Linton, R. W.; Murray, R. W.; Tyvoll, D. A.; Chng, L. L.; Collman, J. P. *Langmuir* 1997, 13, 2143-2148.
- (3) Uosaki, K.; Kondo, T.; Zhang, X.-Q.; Yanagida, M. J. *Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8367-8368.
- (4) Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett Films*; Roberts, G. G. ed.; Plenum Press: New York and London, 1990.
- (5) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films, from Langmuir-Blodgett Films to Self-Assembly*; Academic Press: San Diego, CA, 1991.
- (6) Araki, K.; Wagner, M. J.; Wrighton, M. S. *Langmuir* 1996, 12, 5393-5398.
- (7) Kampas, F. J.; Yamashita, K.; Fajer, J. *Nature* 1980, 284, 40-44.
- (8) Curran, D.; Grimshaw, J.; Perera, S. D.; *Chem. Soc. Rev.* 1991, 20, 391-404.
- (9) Manivannan, A.; Nagahara, L. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Yanagi, H.; Kouzeki, T.; Ashida, M. *Langmuir* 1993, 9, 771-775.
- (10) Okunola, A. O.; Nagaiah, T. C.; Chen, X.; Eckhard, K.; Schuhmann, W.; Bron, M. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 4971-4978.
- (11) Zhang, Z.; Hou, S.; Zhu, Z.; Liu, Z. *Langmuir* 1999, 16, 537-540.
- (12) Médard, C.; Morin, M. J. *Electroanal. Chem.* 2009, 632, 120-126.
- (13) Bashkova, S.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J. *Langmuir* 2003, 19, 6115-6121.
- (14) Bashkova, S.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 4346-4352.

- (15) Rosink, J. J. W. M.; Blauw, M. A.; Geerligs, L. J.; van der Drift, E.; Rousseeuw, B. A. C.; Radelaar, S.; Sloof, W. G.; Fakkeldij, E. J. M. *Langmuir* 2000, 16, 4547-4553.
- (16) Lu, X.; Lv, B.; Xue, Z.; Li, M.; Zhang, L.; Kang, J. *Thin Solid Films* 2005, 488, 230-235.
- (17) Mohammad Mazloun, A.; Parvaneh, R.; Hossein, D.; Payam Ebrahimi, K.; Hamid Reza, Z.; Somayeh, K. *Electroanalysis* 2007, 19, 2258-2263.
- (18) Chung, T. D.; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem.* 2001, 508, 115-122.
- (19) Sánchez-Sánchez, C. M.; Rodríguez-López, J.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* 2008, 80, 3254-3260.
- (20) Horrocks, B. R.; Schmidtke, D.; Heller, A.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* 1993, 65, 3605-3614.
- (21) Wittstock, G.; Strübing, A.; Szargan, R.; Werner, G. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 444, 61-73.
- (22) Wittstock, G. *Anal. Chem.* 1997, 69, 5059-5066.
- (23) Evans, S. A. G.; Brakha, K.; Billon, M.; Mailley, P.; Denuault, G. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 135-140.
- (24) Shen, Y.; Trauble, M.; Wittstock, G. *Anal. Chem.* 2008, 80, 750-759.
- (25) Eckhard, K.; Schuhmann, W. *Electrochim. Acta* 2007, 53, 1164-1169.
- (26) Fernández, J. L.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* 2003, 75, 2967-2974.
- (27) Amatore, C.; Szunerits, S.; Thouin, L.; Warkocz, J. S. *J. Electroanal. Chem.* 2001, 500, 62-70.
- (28) Baltes, N.; Thouin, L.; Amatore, C.; Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1431-1435.
- (29) Cougnon, C.; Bauer-Espindola, K.; Fabre, D. S.; Mauzeroll, J. *Anal. Chem.* 2009, 81, 3654-3659.
- (30) Pendley, B. D.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.* 1990, 62, 782-784.
- (31) Fish, G.; Bouevitch, O.; Kokotov, S.; Lieberman, K.; Palanker, D.; Turovets, I.; Lewis, A. *Rev. Sci. Instrum.* 1995, 66, 3300-3306.

- (32) Shao, Y.; Mirkin, M. V.; Fish, G.; Kokotov, S.; Palanker, D.; Lewis, A. *Anal. Chem* 1997, 69, 1627-1634.
- (33) Katemann, B. B.; Schuhmann, W. *Electroanalysis* 2002, 14, 22-28.
- (34) Sun, P.; Mirkin, M. V. *Anal. Chem.* 2006, 78, 6526-6534.
- (35) Mauzeroll, J.; LeSuer, R. J. In *Handbook of Electrochemistry*; Zosky, C. G., Ed.; Elsevier: Oxford, 2007, p 199-211.
- (36) Zhang, B.; Galusha, J.; Shiozawa, P. G.; Wang, G.; Bergren, A. J.; Jones, R. M.; White, R. J.; Ervin, E. N.; Cauley, C. C.; White, H. S. *Anal. Chem.* 2007, 79, 4778-4787.
- (37) Barbero, C.; Silber, J. J.; Sereno, L. J. *Electroanal. Chem.* 1988, 248, 321-340.
- (38) Ballesteros Katemann, B.; Schulte, A.; Schuhmann, W. *Electroanalysis* 2004, 16, 60-65.
- (39) Yoshimoto, S.; Inukai, J.; Tada, A.; Abe, T.; Morimoto, T.; Osuka, A.; Furuta, H.; Itaya, K. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 1948-1954.
- (40) Karolien, De W.; Philippe, W.; Eduard, T. *Electroanalysis* 2005, 17, 263-268.
- (41) Ramirez, G.; Goya, M. C.; Mendoza, L.; Matsuhira, B.; Isaacs, M.; Chen, Y. Y.; Arévalo, M.; Henrique, J.; Cheuquepán, W.; Aguirre, M. J. J. *Coord. Chem.* 2009, 62, 2782-2791.
- (42) Genshaw, M. A.; Damjanovic, A.; Bockris, J. O. M. *J. Electroanal. Chem.* 1967, 15, 163-172.
- (43) Xiaoquan, L.; Limin, Z.; Minrui, L.; Xiaoqiang, W.; Yan, Z.; Xiuhui, L.; Guofang, Z. *ChemPhysChem* 2006, 7, 854-862.
- (44) Xiong, H.; Guo, J.; Amemiya, S. *Anal. Chem.* 2007, 79, 2735-2744.
- (45) Macpherson, J. V.; Slevin, C. J.; Unwin, P. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, 92, 3799-3805.
- (46) Lefrou, C.; Cornut, R. *ChemPhysChem* 2010, 11, 547-556.

## Supporting Information

# Detection of Hydrogen Peroxide Produced during the Oxygen Reduction Reaction at Self- Assembled Thiol- Porphyrin Monolayers on Gold using SECM and Nanoelectrodes

Mohamed A. Mezour, Renaud Cornut, Emad Mohamed Hussien, Mario Morin,  
Janine Mauzeroll\*

Laboratory for Electrochemical Reactive Imaging and Detection for Biological  
Systems, Department of Chemistry, NanoQAM Research Centre, Université du  
Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3P8.

### 1. Experimental section

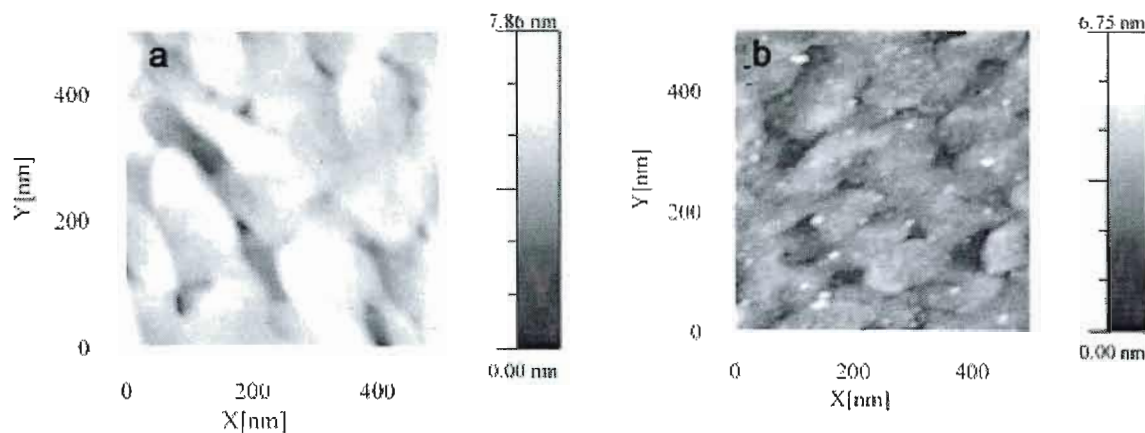
*AFM characterisation.* The gold substrates used in AFM measurements were prepared as mention in literature<sup>1</sup> (a gracious gift from Professor Antonella Badia at Montreal University). The AFM images were recorded under ambient conditions using an extended Dimension 3100 scanning probe microscope and a Nanoscope IIIa controller (Digital Instruments/Veeco, Santa Barbara, CA). Height images were acquired in intermittent-contact (tapping) mode with silicon probes (NCHR-type

nanosensors) of nominal spring constant of  $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , resonant frequency 330 kHz, and tip radius  $<10 \text{ nm}$ . All images were captured at a scan rate of 1 Hz and a resolution of  $512 \times 512$  pixels.

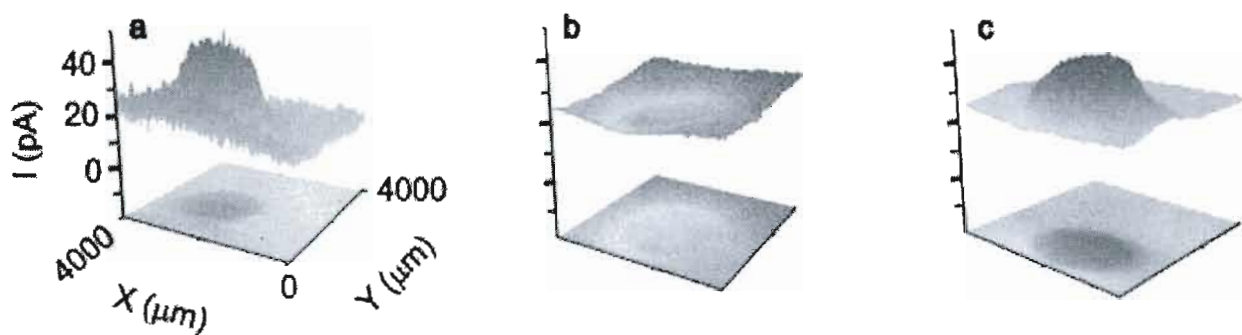
*SEM characterization.* Scanning electron microscopy (SEM) was performed in the environmental department of the Université de Québec à Montréal (UQAM, Montreal, Canada) using a HITACHI S-4300SE/N (VP-SEM) with a voltage of 15 kV using an environmental secondary electron detector (ESED).

## **2. Catalyst SECM imaging.**

Figure 1a represents an AFM image of bare gold. This substrate shows clear granular domain structures with a diameter of 100 to 200 nm, which is typically characteristic to the poly-crystallinity of the gold layer. After modification of Au with 4-ATP-CoTPP (Figure 1b) a homogenous porphyrin layer is observed on the surface.

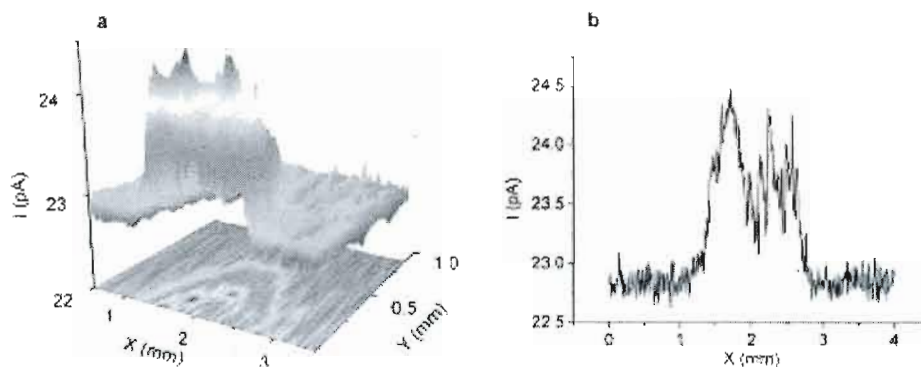


**Fig. S1.** AFM images of (a) bare Au substrate showing the granular structure and (b) catalytically active Au-4-ATP-CoTPP substrate. The change in surface morphology is clearly due to chemisorption of 4-ATP-CoTPP on Au electrode.



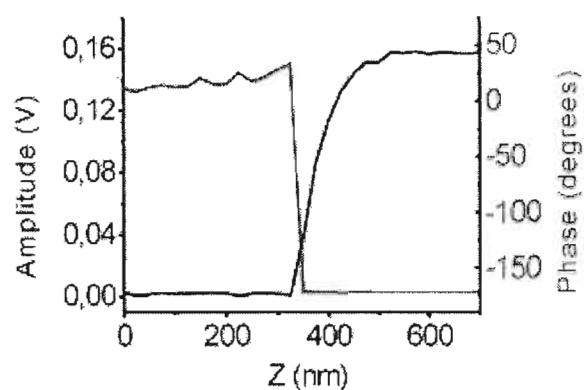
**Fig. S2.** SECM images of: (a) bare gold; (b) passivated gold with 4-ATP; and (c) catalytically active 4-ATP-CoTPP substrate recorded at 0 mV in  $\text{O}_2$  saturated 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The SECM images ( $4000 \mu\text{m} \times 4000 \mu\text{m}$ ) were recorded with a  $25 \mu\text{m}$  microelectrode, having an  $RG$  of 10. The potential applied at the microelectrode was 700 mV. The scan rate was  $95 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  and the distance tip to substrate was  $30 \mu\text{m}$ .





**Fig. S3.** (a) SECM image ( half disk) and (b) line scan of 4ATP-CoTPP deposited on 2 mm gold substrate in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M) saturated with  $\text{O}_2$ . The substrate is set at the potential of -500 mV. Distance tip to substrate is 3  $\mu\text{m}$ . Scan rate is 20  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . The used UME had a diameter of 70 nm and biased at 900 mV.

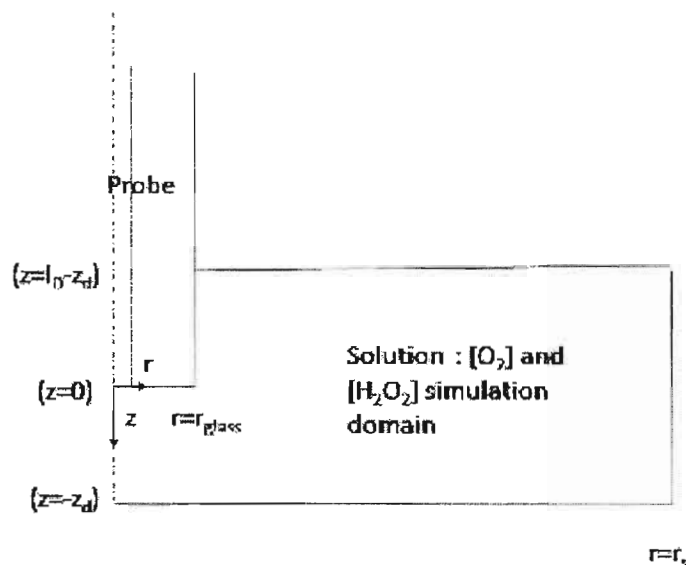
Briefly, the electrode tip was vibrated at resonance and damping of the oscillation amplitude of the tip due to the shear force interaction between the electrode tip and the surface was monitored while the electrode was approaching the surface with speed as low as 3  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . The approach to the surface was stopped when a complete damping of the tip amplitude was observed. The electrode was then retracted 6  $\mu\text{m}$  above the surface.



**Fig. S4.** Distance calibration of the phase and amplitude rectification prior to constant-height microscopy.

### 3. Theoretical model and numerical simulations.

Herein, the equations used for numerical simulation are presented. Cylindrical coordinates are used, and the corresponding axes are called  $z$  and  $r$ . Scheme S<sub>3</sub> presents the geometry and notation used.



**Fig. S5.** Axis orientations and geometric parameter of modeled system.

In solution:

$$\frac{\partial^2 [O_2]}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [O_2]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial r^2} = 0$$

$$\frac{\partial^2 [H_2O_2]}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [H_2O_2]}{\partial r^2} = 0$$

At the substrate ( $z=-z_d$ ,  $r < r_s$ ):

$$D_{O_2} \frac{\partial [O_2]}{\partial z} = -(k_1 + k_2) [O_2]$$

$$D_{H_2O_2} \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial z} = k_1 [O_2] - k_3 [H_2O_2]$$

The boundary condition relevant to the limiting solution simulated space were defined within the context of a Nernst layer, which is dependent on the distance from the substrate ( $z=l_D-z_d$ ):

$$[O_2] = [O_2]_{sol}$$

$$[H_2O_2] = 0$$

At the tip ( $z=0, r \leq a$ ):

$$[H_2O_2] = 0$$

$$D_{O_2} \frac{\partial [O_2]}{\partial z} = -D_{H_2O_2} \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial z}$$

Along the insulating regions of the tip

( $z=0, a < r \leq r_{glass}$ ) :

$$\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial z} = \frac{\partial [O_2]}{\partial z} = 0$$

And ( $r = r_{glass}, z \geq 0$ ) :

$$\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial r} = \frac{\partial [O_2]}{\partial r} = 0$$

The Comsol report corresponding to previously detailed equations where the probe radius is  $a=12.5$  microns, the surrounding glass thickness  $r_{glass}=125$  microns, the substrate radius  $r_s=1.5$  mm, tip substrate distance  $d=30$  microns, Nersnt layer thickness  $l_D=230$  microns,  $O_2$  diffusion coefficient,  $D_{O_2}=2.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $H_2O_2$  diffusion coefficient  $D_{H_2O_2}=1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , and  $O_2$  concentration in solution  $[O_2]_{sol}=0.27 \text{ mmol/L}$  is provided below.

## COMSOL Model Report

### Table of Contents

-Constants

-Geometry

-Mesh

-Model Properties

### 1. Constants

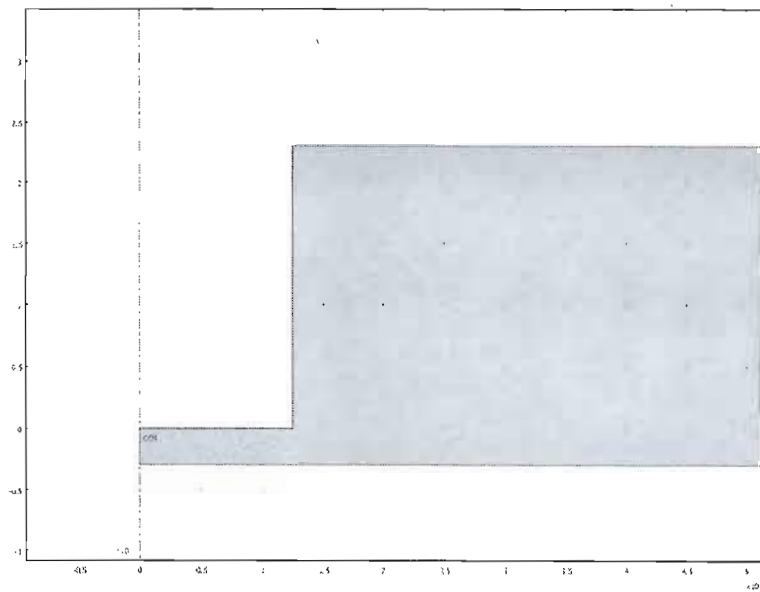
Name	Expression	Value
O2sol	0.27	.
k1	0.00001	
k2	0	
k3	0	
DO2	2E-9	
DH2O2	1.6E-9	

### 2. Geometry

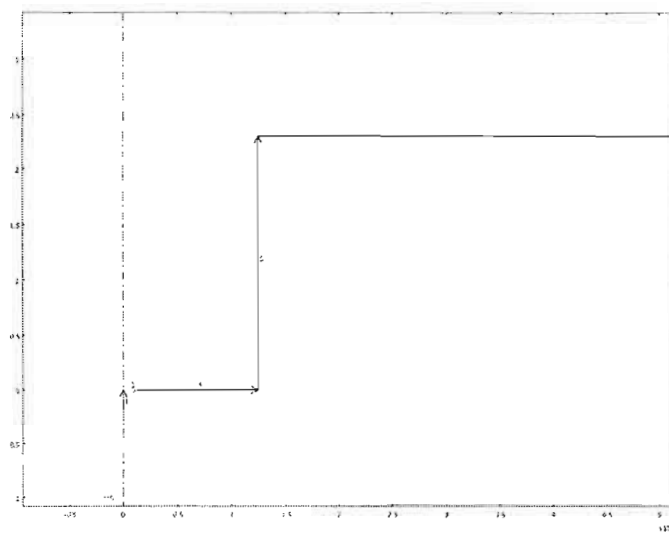
Number of geometries: 1

Space dimensions: Axial symmetry (2D)

Independent variables: r, phi, z



Boundary mode



### 3. Mesh

Mesh Statistics

Number of degrees of freedom	47586
Number of mesh points	6025
Number of elements	11744
Triangular	11744
Quadrilateral	0
Number of boundary elements	304
Number of vertex elements	7
Minimum element quality	0.665
Element area ratio	0



#### 4. Model Properties

Application mode type: Convection and Diffusion (Chemical Engineering Module)

Application mode name: chcd

##### Application Mode Properties

Property	Value
----------	-------

Default element type	Lagrange - Quadratic
Analysis type	Stationary
Equation form	Non-conservative
Equilibrium assumption	Off
Frame	Frame (ref)
Weak constraints	Off
Constraint type	Ideal

#### Variables

Dependent variables: O2, H2O2

Shape functions: shlag(2,'O2'), shlag(2,'H2O2')



### Boundary Settings

Boundary		1, 4-5, 7	2	3	6
Type		Insulation/Symmetry	Flux	Flux	Concentration
Inward flux (N)	mol/(m <sup>2</sup> ·s)	{0;0}	{-(k <sub>1</sub> +k <sub>2</sub> )*O <sub>2</sub> ;k <sub>1</sub> *O <sub>2</sub> -k <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> }	{ndflux_H2O2_chcd;0}	{0;0}
Concentration (c <sub>0</sub> )	mol/m <sup>3</sup>	{0;0}	{0;0}	{0;0}	{O <sub>2</sub> sol;0}

### Subdomain Settings

Subdomain		1
Diffusion coefficient (D)	m <sup>2</sup> /s	{DO <sub>2</sub> ;DH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> }

### Reference

- (1) Norman, L. L.; Badia, A. Langmuir 2007, 23, 10198-10208.
- (2) Lu, X.; Lv, B.; Xue, Z.; Li, M.; Zhang, L.; Kang, J. Thin Solid Films 2005, 488, 230-235.